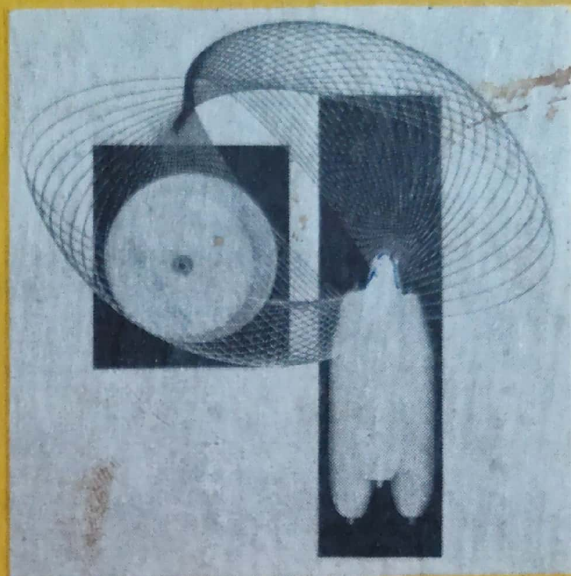


ELENA CALISTRU



TEHNOLOGIA
FIBRELOR
ARTIFICIALE

II

TEHNOLOGIA FIBRELOR SINTETICE

MINISTERUL ÎNVĂȚĂMÎNTULUI
INSTITUTUL POLITEHNIC IAȘI
FACULTATEA DE CHIMIE INDUSTRIALĂ

Conf. ELENA CALISTRU
Doctor în științe tehnice

*Familiei C. Mugureșcu
cu aluse gânduri !*

1967 Calistru

TEHNOLOGIA
FIBRELOR
ARTIFICIALE

PARTEA A II-A

TEHNOLOGIA
FIBRELOR
SINTETICE

EDITURA DIDACTICĂ ȘI PEDAGOGICĂ, BUCUREȘTI - 1966



PREFAȚĂ

Urmînd politica științifică a partidului și concretizînd hotărîrile luate, astăzi România posedă o industrie chimică ale cărei întreprinderi sînt la nivelul tehnicii mondiale moderne și furnizează produse de calitate, apreciate în țară și peste hotare. S-au dezvoltat în special acele ramuri ale industriei chimice care valorifică cît mai complex resursele naturale ale țării, accentul fiind pus pe chimizarea gazului metan și a produselor petroliere.

Pe această linie se înscrie industria de fibre sintetice care conform directivelor Congresului al IX-lea al partidului cu privire la dezvoltarea economiei naționale în perioada 1966—1970 va cunoaște o creștere de 2,2—2,6 ori.

Noile produse sintetice realizate de chimia modernă devin din ce în ce mai mult elementele progresului tehnic și se introduc cu rapiditate în toate ramurile economiei și în viața de fiecare zi.

Dezvoltarea industriei chimice pune sarcini mari în fața cadrelor care sînt chemate să-și desfășoare activitatea în acest sector. Pentru aceasta este necesară o cunoaștere cît mai aprofundată atît a chimiei, cît și a tehnologiilor moderne din diferite ramuri ale industriei chimice.

Conform programei analitice cursul „Tehnologia fibrelor artificiale” cuprinde:

— chimia și tehnologia fibrelor artificiale, care adîncește diferitele faze ale procesului tehnologic și fundamentează teoretic fenomenele; și

— tehnologia fibrelor sintetice.

Prima parte a fost litografiată de Editura de stat didactică și pedagogică București în 1961, iar ultima constituie obiectul prezentei lucrări.

Tehnologia fibrelor sintetice, cuprinde la rîndul ei:

partea întâi — generalități

partea a doua — fibre eterocatenare

partea a treia — fibre carbocatenare

În partea introductivă a cursului se face o scurtă prezentare a ritmului vertiginos de creștere pe plan mondial a producției fibrelor sintetice și se

dă o clasificare a acestora, pentru o mai bună însușire a cunoștințelor. În continuare se dau noțiunile de bază legate de constituția, proprietățile fibrelor textile, precum și influența anumitor factori asupra acestora.

Partea a doua „fibre eterocatenare” se ocupă de procesul tehnologic de obținere a fibrelor poliamidice, poliesterice și poliuretanice, insistând asupra firelor și fibrelor din ϵ -policaprolactamă — relon.

Partea a treia „fibre carbocatenare” arată dezvoltarea recentă a fibrelor din poliolefine (în special polipropena) și importanța lor pentru tehnica actuală. Se tratează fibrele din polialcool vinilic înlocuitoare de bumbac și se discută pe scurt fibrele carbocatenare subliniind îndeosebi importanța fibrelor poliacrilonitrilice de tip — melana.

În încheiere se dau normele generale privitoare la protecția muncii în uzinele de fibre sintetice.

Lucrarea se adresează studenților de la secțiile de specializare „Tehnologia produselor macromoleculare” și „Celuloză, hârtie și fibre” (care aparțin Catedrei de macromolecule naturale și sintetice) precum și inginerilor și cercetătorilor din domeniul fibrelor artificiale și a industriei textile prelucrătoare.

CUPRINSUL

Partea întâi

GENERALITĂȚI ASUPRA FIBRELOR ȘI FIRELOR SINTETICE

Capitolul I. <i>Aspecte generale</i>	11
Istoricul dezvoltării fibrelor sintetice	11
Clasificarea fibrelor sintetice	14
1. Clasificarea chimică	14
2. Clasificarea practică	17
Producția fibrelor și firelor sintetice pe sortimente	19
Materii prime pentru industria fibrelor sintetice	24
Consumuri specifice, prețuri de cost	26
Capitolul II. <i>Constituție și proprietăți textile</i>	28
Cristalinitatea polimerilor textili. Întinderea la rece	29
Influența gradului de polimerizare	39
Temperatura de topire și coeziunea moleculară a polimerilor textili	40
Influența regularității structurale	44
Influența copolimerizării	48

Partea a doua

FIBRE SINTETICE ETEROCATENARE

Capitolul I. <i>Fibre poliamidice</i>	53
Considerații generale asupra procesului de polimerizare a ϵ -caprolactamei	55
Tehnologia polimerizării ϵ -caprolactamei	56
1. Puritatea materiei prime	56
2. Mediul inert	57
3. Temperatura de polimerizare	57
4. Încălzirea instalației de polimerizare	58
5. Procedee de polimerizare a ϵ -caprolactamei	58
Proprietățile ϵ -caprolactamei	60

Proprietățile ϵ -policaprolactamei	77
Poliamide obținute din diacizi și diamine	79
1. Obținerea polihexametilenadipamidei nailon-6.6.	80
2. Diferențieri între procesul de obținere a rășinii nailon în comparație cu rășina relon	82
3. Alte poliamide	82
4. Copoliamide	83
Filarea poliamidelor. Faza a II-a	84
1. Procesul de topire	84
2. Procedee de filare a poliamidelor	92
3. Preluarea firului pe bobine	98
Instalația de filare pentru fibre scurte relon	101
1. Instalațiile anexe ale filaturii	102
Bazele fizice ale procesului de întindere	106
1. Procesul întinderii fibrelor obținute prin filarea din topitură	108
Tratamente antistatice și de hidrofilizare	109
Etapă a III-a a procesului tehnologic de obținere a fibrelor sintetice	112
1. Răsucirea	112
2. Tipuri de mașini de răsucit	115
3. Spălarea și fixarea	117
4. Stoarcerea, uscarea și condiționarea	119
5. Bobinarea și sortarea	120
Prelucrări speciale pentru fibrele scurte	122
1. Încetirea fibrelor	122
2. Tăierea fibrelor	124
3. Defibrarea fibrelor	125
Climatizarea în secțiile de filare și prelucrare textilă	126
Obținerea fibrelor poliamidice pentru rețele cord	127
1. Tehnologia fabricării fibrelor cord	127
2. Caracteristicile fibrelor poliamidice	129
3. Purtabilitatea	130
4. Întrebuințări	131
Rășini poliamidice modificate	131
Capitolul II. Fibre din poliuretani	133
Proprietățile și întrebuințările fibrelor din poliuretani	134
Capitolul III. Fibrele poliesterice	135
Tehnologia fabricării polietilentereftalatului	137
1. Transesterificarea	138
2. Policondensarea propriu-zisă	138
Fabricarea mătăsii poliesterice	142
1. Procesul tehnologic de obținere a firelor	142
2. Parametrii tehnologici	144
3. Fabricarea fibrelor poliesterice	146
4. Însușirile fibrelor poliesterice și utilizările lor	146
Partea a treia	
FIBRE SINTETICE CARBOCATENARE	
Capitolul I. Fibre din poliolefine	153
Polietena	153
Polipropene	155

Capitolul II. <i>Prepararea fibrelor din polimeri ce conțin fluor</i>	157
Fibrele politetrafluoretenice (TEFLON)	157
Fibre din trifluorocloretenă	160
Capitolul III. <i>Fibre sintetice obținute din clorura de vinil ca monomer</i>	162
Policlorura de vinil	162
1. Policlorura de vinil clorurată suplimentar	164
2. Proprietățile policlorurii de vinil clorurate suplimentar	172
3. Proprietățile chimice ale soluției de filare și pregătirea ei	177
4. Obținerea mătăsii clorin	180
5. Procesul de termorelaxare	181
6. Uscarea mătăsii	182
7. Obținerea fibrei scurte clorin	182
8. Ondularea și tăierea fibrei	187
9. Regenerarea acetonei	189
10. Stabilitatea fibrei clorin la lumină	191
Capitolul IV. <i>Fibre din copolimerii clorurii de vinil cu alți monomeri</i>	192
Fibre din copolimerul clorurii de vinil și clorurii de viniliden	192
Fibre din copolimerii clorurii de vinil și ai acetatului de vinil	194
Fibrele din copolimerul clorurii de vinil cu acrilonitrilul	196
Capitolul V. <i>Fibre din polimerul acrilonitrilului</i>	199
Polimerizarea acrilonitrilului	199
Metode de polimerizare	200
Obținerea copolimerilor	202
Proprietățile poliacrilonitrilului	205
Prepararea soluțiilor de filare	208
1. Fizico-chimia procesului de dizolvare a poliacrilonitrilului	209
2. Dimetilformamida ca solvent pentru poliacrilonitril	213
3. Alți solvenți ai poliacrilonitrilului	216
Tehnologia polimerizării acrilonitrilului	218
1. Fabricarea fibrelor poliacrilonitrilice	225
2. Proprietățile fibrei obținute din poliacrilonitril	226
Capitolul VI. <i>Fibrele din polialcoolvinilic</i>	234
Capitolul VII. <i>Probleme legate de tehnica securității muncii în industria de fibre sintetice din țara noastră</i>	238
Fibre sintetice eterocatenare poliamidice	238
Fibre sintetice carbocatenare-poliacrilonitrilice	239
Bibliografie	243

P A R T E A Î N T Î I

G E N E R A L I T Ă Ţ I
A S U P R Ă F I B R E L O R
Ş I F I R E L O R
S I N T E T I C E

Capitolul I

ASPECTE GENERALE

ISTORICUL DEZVOLTĂRII FIBRELOR SINTETICE

Fibrele sintetice constituie o materie primă importantă pentru industria textilă, deoarece, datorită proprietăților lor specifice, completează și pot înlocui parțial fibrele naturale.

Printre primele tipuri de fibre sintetice fabricate au fost cele pe bază de *policlorură de vinil* (1932). O importanță mai mare au avut-o *fibrele poliamidice*, care au fost fabricate în cantități mai mari începând cu anul 1939. Apoi, în timp de 10 ani, peste 95% din producția mondială de fibre sintetice era reprezentată de fibrele poliamidice. Începând cu anul 1948 au apărut primele cantități mai mari de *fibre pe bază de polialcool vinilic*, iar un an mai târziu, *fibrele poliacrilice*. În anul 1953 încep să se producă pe scară industrială *fibrele poliesterice*, iar în 1957 apar *fibrele poliolefinice*.

În prezent, principalele tipuri de fibre sintetice sînt:

- fibrele poliamidice;
- fibrele poliacrilice;
- fibrele poliesterice.

Fibrele sintetice se obțin plecînd de la materii prime ușor accesibile, abundente, ca: metanul, acetilena, benzenul, fenolul, varul, cărbunele, apa, aerul etc.

În vreme ce fibrele artificiale păstrează în mare măsură structura materiilor prime de plecare, fibrele sintetice au o structură cu totul diferită de aceea a materiilor prime. Ele intră în gama produșilor de sinteză organică, alături de coloranți și de medicamente, și practic se pot obține numeroase tipuri de fibre sintetice, care prezintă proprietăți neîntîlnite la fibrele naturale și artificiale.

✧ Fibrele sintetice nu trebuie considerate drept fibre de înlocuire. Ele, fiind fibre cu proprietăți noi, sînt foarte variate și posibilitățile de sinteză sînt inepuizabile. În felul acesta, fiecare fibră poate acoperi un anumit domeniu de utilizare, avantajul lor principal constînd în faptul că se dispune de posibilități nelimitate de a le modifica, în scopul de a le îmbunătăți și perfecționa.

În ultimii zece ani, producția mondială de produse textile a crescut cu 5,3 milioane tone, respectiv cu 45%, ajungând la peste 17 milioane tone. Participarea fibrelor chimice la producția mondială de fibre s-a mărit în același interval de timp de la 2 milioane tone, respectiv cu 17%, ajungând la 4,4 milioane tone, respectiv 28%.

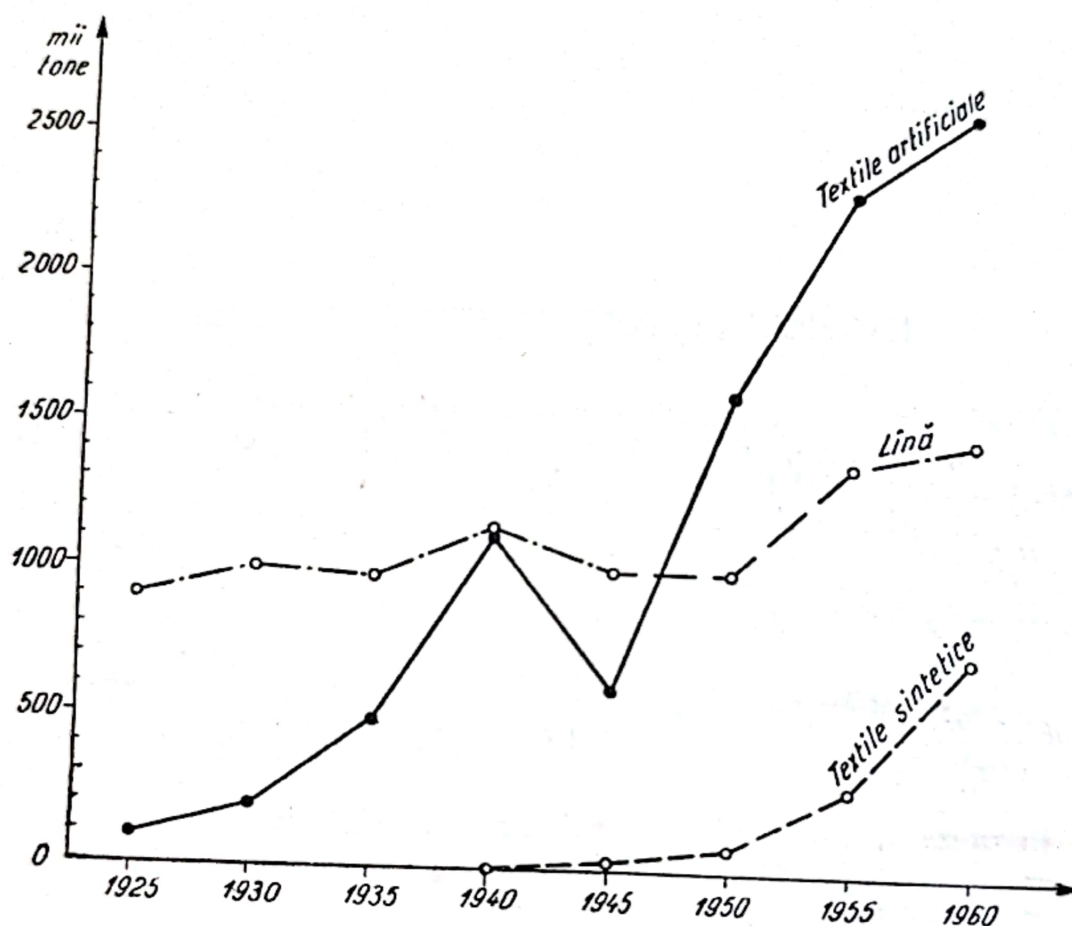


Fig. 1. Evoluția producției de lână, textile artificiale și sintetice.

TABELA 1

Creșterea producției mondiale de fibre textile în anul 1963 comparativ cu producția anului 1962.

Producția mondială	1963 (mil. tone)	Creșterea față de 1962, %
Fibre textile, total	17,06	+ circa 5
din care:		
— bumbac	11,22	+ 3,6
— lână	1,48	+ 1,0
Fibre celulozice	1,83	+ 10,2
Fire celulozice	1,23	+ 1,4
Fire și fibre sintetice	1,30	+ 20,2

Participarea procentuală a fibrelor naturale la consumul mondial total s-a micșorat, și anume la bumbac de la 73 la 63% și la lână de la 10 la 9%, deși cantitățile efective s-au mărit la toate fibrele naturale.

Pentru diferitele categorii de fibre, creșterea de la producția anului 1962 la cea a anului 1963 este dată în tabela 1.

După cum reiese din tabela 1, producția mondială de bumbac este încă mult mai mare decât a celorlalte fibre textile, totuși, din punctul de vedere al ritmului de creștere, poziția cea mai bună o ocupă fibrele chimice și îndeosebi cele sintetice.

O clasificare generală a fibrelor textile este prezentată în tabela 2.

TABELA 2

Clasificarea fibrelor textile

FIBRE NATURALE			FIBRE CHIMICE						
Vegetale	Animale	Minerale	Artificiale					Sintetice	
			Celulozice			Proteice		Etero-catenare	Carbo-catenare
			Hidrat-celulozice	Esteri celulozici	Eteri celulozici	Vegetale	Animale	Poli-amide	Poliiole-fine
bumbac	lână	azbest							
in	măta-se	sticlă							
cînepă	păr	metale	viscoză	acetat	mono-carboxil celuloză	ardil	lanital	Poli-uretani	Clorură de vinil
ramie	etc.	etc.				sarelon	tiolan		
sisal			cupro-amonia-cale	aceto-butirat	carboxi-metil celuloză	vicara	tiozel	Poli-esteri	Copoli-meri ai clorurii de vinil cu alți mono-meri
cocos						soia	etc.		
etc.			nitro-celuloză	aceto-pro-pionat	carboxi-etil celuloză	ricin			Polialcool vinil etc.
						etc.			

În ceea ce privește fibrele chimice, proporția dintre fibrele celulozice și cele sintetice este actualmente de 70:30. Ținînd seama de prețurile medii, valoarea mondială a fibrelor chimice a ajuns în 1963 la circa 6,5 miliarde dolari, din care fibrele sintetice — care au o greutate mai mică — reprezintă o valoare net superioară fibrelor celulozice. Creșterea producției de fibre chimice reiese mai clar din datele tablei 3.

TABELA 3

Comparație între producția mondială a fibrelor chimice
și a celor naturale din anul 1953 și 1962

Fibre chimice și naturale	1953		1962	
	mii tone	%	mii tone	%
Bumbac	9 030	74	10 824	67
Lână	1 170	9	1 468	9
Mătase	28	0	33	0
Fibre chimice	2 036	17	3 944	24
Producția mondială, total	12 264	100	16 269	100

CLASIFICAREA FIBRELOR SINTETICE

Ca și la ceilalți polimeri, întâlnim și în domeniul fibrelor sintetice mai multe criterii de clasificare, din care se rețin cele mai des întâlnite, și anume:

- clasificarea chimică;
- clasificarea practică.

1. CLASIFICAREA CHIMICĂ

Aceasta are la bază principiul diferențierii fibrelor după structura lor chimică. După acest criteriu, fibrele sintetice se împart în două clase:

- fibrele sintetice eterocatenare;
- fibre sintetice carbocatenare.

Fibrele eterocatenare se caracterizează prin aceea că în afara atomilor de carbon, în lanțul macromolecular al polimerului, se găsesc și atomi ai altor elemente, ca, de exemplu: azot, oxigen, sulf etc. Ele se obțin, în general, prin reacții de policondensare sau reacții de transformare a ciclurilor în polimeri liniari. În această categorie intră fibrele poliamide, poliuretanice și poliesterice care se filează în general din topitură.

Fibrele carbocatenare sînt acelea a căror catenă sau al căror lanț principal al macromoleculei polimerului conține numai legături carbon-carbon. În această clasă intră fibrele polivinilice, poliacrilonitrilice, poliolefinice etc., ai căror polimeri se obțin prin reacții de polymerizare în lanț — polymerizare radicalică sau ionică — și se filează în special din soluție.

Tot o clasificare chimică poate fi considerată și împărțirea fibrelor sintetice ținînd seama de tipul de reacții în urma cărora se formează:

- fibre sintetice de polymerizare;
- fibre sintetice de policondensare;
- fibre sintetice de poliadiție.

Această clasificare este prezentată în tabela 4.

TABELA 4

Clasificarea fibrelor sintetice

Fibre sintetice de polimerizare		Polimeri vinilici	
Constituție chimică	Denumire comercială	Soluția de filare	Observații
Policlorură de vinil	P.V.C.	Polimer dizolvat în tetrahidrofuran	Fibre
	Rhiovyl	Polimer dizolvat în acetonă și sulfură de carbon	Mătase
	Fibravyl	Polimer dizolvat în acetonă și sulfură de carbon	Fibre
	Thermovyl	Polimer dizolvat în acetonă și sulfură de carbon	Întins la cald
	Clorin Pe Ce	Polimer dizolvat în acetonă Polimer dizolvat în acetonă	
Polistiren	Styroflen	Polimer încălzit	
Polialcoolvinilic	Vinyon Kuralon	Polimer dizolvat în apă caldă	
Poliacrilonitril	Melana	Polimer dizolvat în carbonat de etilenă	Fibre
	Orlon P.A.N. Redon Dralon Dolan Wolcrylon Nitrilon	Polimer dizolvat în dimetilformamidă	Fibre
Polietilenă	—	Polimer topit sau dizolvat în xilen	
Politetrafluoretilenă	Teflon	Polimer sub formă de pastă	
Politrifluorocloretilenă	Ftorlon	Polimer solid dizolvat în acetonă	
Copolimeri vinilici			
85% clorură de viniliden 15 % clorură de vinil	Saran Permalon	Polimer topit	Monofilamente
85% clorură de viniliden 13% clorură de vinil 2% acrilonitril	Bexan Pe Ce 120	Polimer topit	
60% policlorură de vinil 40% acrilonitril	Dynel Vinyon	Polimer dizolvat în acetonă Polimer dizolvat în acetonă	Fibre Mătase
85% acrilonitril 15% acetat de vinil	Acrilan X 51		

(Continuare tabela 4)

Constituție chimică	Denumire comercială	Soluția de filare	Observații
70 % acrilonitril 25% acetat de vinil 5% metacrilat de metil	C.E.	Polimer topit	
90% clorură de vinil, 10% acetat de vinil	Vinyon NN	Polimer dizolvat	
60% policlorură de vinil, 40% acetat de vinil	Vinyon elastic	Polimer dizolvat în acetonă	
Fibre sintetice de policondensare		Poliesteri	
Poliester din acid tereftalic și etilenglicol	Terilenă	Polimer topit	
	Dacron		
	Diolen	Poliamide	
	Tergal		
	Teron		
Poliamidă din acid adipic și hexametildiamină	Nailon	Polimer topit	
Poliamidă din ϵ -caprolactamă	Capron	Polimer topit	
	Relon		
	Perlon		
	Steelelon		
	Silon		
	Grillon		
	Lilion		
	Enkalon		
Poliamidă din acid sebacic și hexametildiamină	Amilan	Polimer topit	
Poliamidă din 11 — acid aminoundecilenic	Rilsan Polimer R	Polimer topit	
Copolimeri poliamidici			
Copolimer din caprolactamă și sare A.H.	Eftrelon	Polimer topit	
Copolimer din caprolactamă, acid tereftalic și hexametildiamină	Wetrelon	Polimer topit	
Fibre sintetice de poliadiție		Poliuretani	
Poliuretani din hexametildizocianat 1,4 butandiol	Perlon U	Polimer topit	

2. CLASIFICAREA PRACTICĂ

Aceasta se face pe baza proprietăților pe care le posedă fibrele sintetice. Astfel, după cercetătorii germani deosebim:

— fibre sintetice termoplastice care se caracterizează prin rezistență mare la frecare și număr de duble îndoituri ridicat (fibre poliamidice și poliuretane);

— fibre sintetice termoplastice cu rezistență superioară la acțiunea luminii și a agenților atmosferici, la fel cu fibrele proteice naturale (lână), ca de exemplu, poliesterii;

— fibre sintetice care nu se topesc, cu rezistență mare la acțiunea luminii și agenților atmosferici, asemănătoare lînii, fibrele poliacrilonitrilice.

După alți autori există o clasificare tehnică, care este întocmită după principiul asemănării cu fibrele naturale, și anume:

— fibre asemănătoare cu mătasea naturală, fibrele poliamidice;
 — fibre asemănătoare cu lână, fibrele poliacrilonitrilice și poliesterice;
 — fibre asemănătoare bumbacului, cum sînt fibrele obținute din polialcoolvinilic și cele din copolimeri. Trebuie de reținut că sub eticheta de fibre sintetice se cuprind un număr mare de denumiri comerciale, după cum rezultă din tabela 5.

TABELA 5

Diferite denumiri comerciale pentru fibrele sintetice

Denumiri comerciale	Țara producătoare
<i>Fibre poliamidice:</i>	
— Perlon, phrilon, trelon, rhodia-rylon	R.D.G.; R.F.G.
— Lilion, forlion, ortalion, delfion, helion, nailon	Italia
— Capron, enant	U.R.S.S.
— Celon, nylon, B.N.S. luron	Anglia
— Relon	Republica Socialistă România
— Dunalon, efilon	R.P.U.
— Steelon, polan	R.P.P.
— Silon, novodur	R.S.C.
— Nylon- 6, caprolan, pekilon,	
Nyneo, poliafil, polymers	S.U.A.
— Fabelta	Belgia
— Nylon, suisse, grilon, bodanyl	Elveția
— Nylon, rilsan	Franța
— Niplon, amilan, grilon	Japonia
— Enka, enkalon, akulon	Olanda
— Fe fe sa, safa, dayan, frilon	Spania
— Tschinlon	China
<i>Fibre poliuretane:</i> Perlon U	
<i>Fibre poliesterice:</i>	
— Diolen, lanon, trevira	R.D.G.; R.F.G.
— Teron	Republica Socialistă România

(Continuare tabela 5)

Denumiri comerciale	Tara producătoare
— Lavsan — Terilen — Tergal — Dacron — Terlenka — Terital — Rayolande	U.R.S.S. Anglia Franța S.U.A. Olanda Italia Canada
<i>Fibre din policlorură de vinil clorurată suplimentar:</i>	
— Pe Ce, P.V.C, rhovyl-fibra, rhovy-iso — Rhovyl, isovyl, fibrovyl, termovyl, chlorene, chrinovyl, rhovidel — Clorin — Bexan — Movil — Kurehalon, vynilchloride, tevilon — Bistrand	R.D.G. ; R.F.G. Franța U. R. S. S. Anglia Italia Japonia U.S.A.
<i>Fibre obținute din copolimeri ai clorurii de vinil cu clorură de viniliden:</i>	
— Velon, boltaflekk, none, permalion, saran, national-saran — Pe Ce — 120, Veston — Velon — Bexan	U.S.A. R.D.G. ; R.F.G. Canada Anglia
<i>Fibre obținute din policlorură de vinil cu acrilonitril:</i>	
— Dynel, algil, creslan, ryonon N — Rehoval — Dayon — Harlon	U.S.A. Israel Spania R.D.G. ; R.F.G.
<i>Fibre din polimeri ai acrilonitrilului:</i>	
— Pan, redon, dolan, prelana, wollcrlon — Nitrilon, nitron — Orlon, acrilon, X-51 — Melana — Courtelle — Crylon, fibre D — Sinsen, Kanekalon — Tacryl — Nymerilon	R.D.G. ; R.F.G. U.R.S.S. U.S.A. R.P.U. Anglia Franța Japonia Norvegia Olanda
<i>Fibre din polistiren</i>	
<i>Fibre din poliolefine — Merkalon</i>	
<i>Fibre din polialcoolvinilic:</i>	
— Vinilon, kanebian, mewlon	Japonia

Există în prezent peste 120 de denumiri comerciale, care se reduc la circa 10 tipuri de fibre pe bază de polimeri carbocatenari și eterocatenari și circa 10 pe bază de copolimeri.

În raport cu cerințele se poate modifica aspectul, netezimea, ondu-lația, luciul, finețea, lungimea, rezistența, alungirea, elasticitatea, greu-tatea specifică, umflarea, conductibilitatea termică, afinitatea față de coloranți etc.

În afară de mijloacele chimice și mecanice de îmbunătățire, unele proprietăți se ameliorează prin asocierea fibrelor sintetice, în anumite proporții, cu fibre naturale și artificiale, care posedă tocmai acele calități care lipsesc fibrelor inițiale.

PRODUCȚIA FIBRELOR ȘI FIBRELOR SINTETICE PE SORTIMENTE

Extinderea posibilităților de utilizare a fibrelor sintetice în diferite sectoare industriale a influențat producția mondială a acestora, determi-nând dezvoltarea într-un ritm mai rapid a producției acelor tipuri care se pretează la noi întrebuințări.

Pe această cale a început să se dezvolte mai rapid producția de fibre poliacrilonitrilice și poliesterice, în timp ce fibrele poliamidice (deși continuă să dețină ponderea cea mai mare) pierd treptat din această pondere. În tabelele 6 și 7, precum și în figura 2 se prezintă dezvoltarea producției mondiale de fibre sintetice în perioada 1951 — 1962, în tone și procente.

TABELA 6

Dezvoltarea producției mondiale de fibre sintetice în perioada
1951—1962 (în mii de tone)

Fibre sintetice	1951	1954	1958	1960	1961	1962
Poliamidice	75	110	241	390	500	680
Poliacrilice	6	13	60	129	200	280
Poliesterice	2	15	54	112	180	250
Altele	20	37	65	79	118	152
Total:	103	197	418	709	998	1362

TABELA 7

Dinamica producției mondiale de fibre sintetice în perioada
1951—1960, în %

Fibre sintetice	1951	1958	1960	Schimbări, în %, 1951—1960
Poliamidice	73	58	55	—18
Poliacrilice	6	14	18	+12
Poliesterice	2	13	16	+14
Altele	19	15	11	+ 8
Total:	100	100	100	—

Perspectivile de creștere a producției fibrelor sintetice sînt mari, datorită dezvoltării impetuoase a industriei petrochimice, a bazei de materii prime variate de care dispun astăzi cele mai multe țări, precum

și datorită posibilității de obținere a unei game de sortimente capabile să satisfacă cererile tuturor sectoarelor economice și a unei mari economii de muncă socială în producerea acestora — în comparație cu cele naturale.

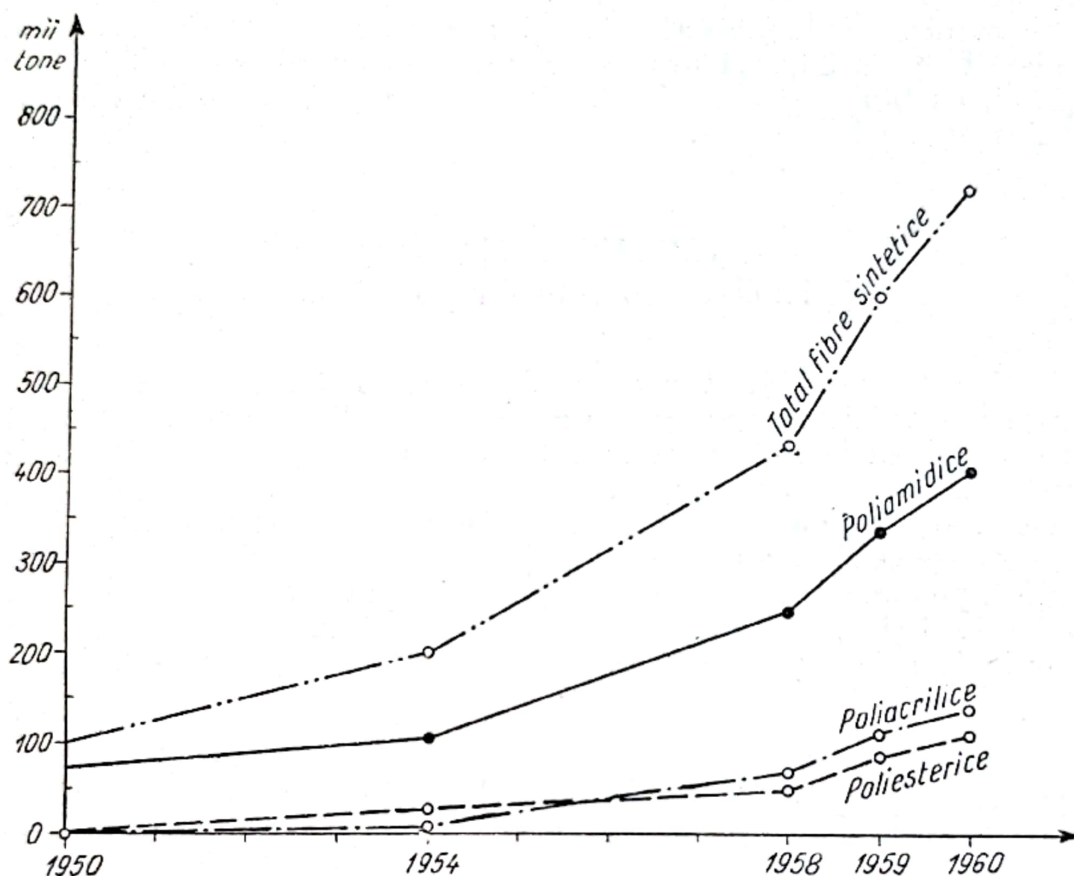


Fig. 2. Producția mondială de fibre sintetice pe sortimente.

În prezent se produc următoarele tipuri mai importante de fibre poliamidice:

1. Fibre poliamidice obținute din polimeri eterocatenari, care posedă o structură regulată. Din această categorie fac parte:

1) Poliamide obținute din aminoacizi:

— policaprolactame (nailon — 6), de exemplu perlon, capron, relon silon, dederon;

— poliundecanamida (nailon — 11), de exemplu rilsan;

— polioenantamida — fibra enant.

2) Poliamide obținute din diacizi și diamine:

— polihexametilen adipamida (nailon-6.6);

— polihexametilen sebacamida (nailon-6.10).

2. Fibre poliamidice obținute din polimeri care nu posedă o structură regulată:

Copoliamide

— pe bază de caprolactamă și sare AH — trelon;

— pe bază de acid adipic și hexametilendiamină cu caprolactamă-eftreron;

— pe bază de acid tereftalic și hexametilendiamină cu caprolactamă-wetrelon.

Dintre toate aceste tipuri, cea mai largă răspândire au căpătat-o fibrele poliamidice — nailon. 6 și nailon-6.6.

Printre uzinele noi de fibre poliamidice puse în exploatare, un număr tot mai mare îl ocupă uzinele de fibre poliamidice obținute din ϵ -poli-caprolactamă.

Treptat se dezvoltă din ce în ce mai mult producția de fibre poli-acrilice și poliesterice. Fibrele poli-acrilice care fac parte din grupa polimerilor carbocatenari, deși obținute mult după cele poliamidice, au avut un ritm rapid de creștere.

Fibrele poli-acrilice, în continuă dezvoltare, constituie un puternic concurent al lînii, iar pentru fabricarea lor se dispune din abundență de materie primă ieftină.

⌘ Cel mai important reprezentant al clasei de polimeri carbocatenari pentru sinteza fibrelor poli-acrilice este poli-acrilonitrilul (P.A.N.). Apariția acestei fibre a demonstrat că nu numai policondensatele pot da fibre cu proprietăți superioare, ci și polimerii de tip vinilic. În anul 1943 s-au obținut primele fibre P.A.N., iar în 1948—50 s-a deschis drumul spre fabricarea pe scară largă a acestui tip de fibre, în special ca înlocuitor de lînă (dralon, orlon, acrilan etc.), pe bază de poli-acrilonitril ca atare, dar mai ales sub formă de copolimeri.

Se deosebesc următoarele tipuri de copolimeri:

a. Copolimeri care conțin peste 85—90% acrilonitril.

b. Copolimeri care conțin 40% acrilonitril și 60% clorură de vinil. Tipul comercial al fibrei bazate pe acest copolimer, care se fabrică din anul 1948, poartă denumirea de Dynel, ca fibră scurtă, și Vinyon — N, ca fir de mătase.

c. Copolimerii acrilonitrilului cu clorura de viniliden. Din această grupă face parte și copolimerul cu un conținut de 40% acrilonitril și 60% clorură de viniliden, luat ca bază de materie primă pentru producerea experimentală a unei fibre filate din soluție în acetonă, numită *Saniv*.

Printre fibrele sintetice eterocatenare, fibrele poliesterice, deși cunoscute relativ de puțin timp (1949), datorită proprietăților remarcabile pe care le posedă, ocupă un loc din ce în ce mai important.

Dacă în anul 1950 volumul producției mondiale de fibre poliesterice nu a depășit 1000 t, în anul 1960 a ajuns la 112 000 t, deci în 10 ani s-a înregistrat o creștere de peste 100 de ori.

În prezent, fibrele poliesterice se fabrică în cantități importante în special în R.P.U., U.R.S.S., R.F.G., Anglia, S.U.A., R.D.G., Canada, Japonia și Franța.

Aspectul asemănător cu al lînii face ca această fibră, cunoscută sub denumirile de: *lavan*, *terel*, *teron*, *terilenă*, *dacron* etc., să fie folosită împreună cu firele de lînă pentru obținerea diferitelor țesături. În acest caz, conținutul de fibră poliestică în amestec poate fi adus pînă la 50% sau mai mult.

Principalele tipuri de fibre poliesterice sînt:

- polietilentereftalatul;
- poliesteri aromatici pe bază de leșii bisulfite, rezultate din industria celulozei;
- poliesteri pe bază de difenoli;
- poliesteri cu heterociclu în catena macromoleculară;
- pe bază de policarbonați;
- copoliesteri pe bază de acid tereftalic și acid sebacic, în proporție de 90:10 și alte tipuri de copoliesteri;
- pe bază de blocpoliesteri.

Afară de cele 3 grupe mari de fibre: poliamidice, poliacrilice și poliesterice, a căror producție s-a extins foarte mult, s-au realizat și alte tipuri de fibre care au dat rezultate bune pe cale industrială.

Printre acestea sînt:

- Polimeri vinilici filabili, din care fac parte:
clorura de polivinil și copolimeri (saran, sovden etc.),
polialcoolvinilic (vinylon, kuralon etc.),
politetrafloretilena (teflon, ftorlon).
- Poliolefine și polimeri izotactici:
fibre polietenice (vestolan, courlene etc.),
fibre polipropenice izotactice (merkallon).

Din grupa polimerilor eterocatenari fac parte și poliuretanii filabili. Mai important din această clasă este poliuretanul U sau perlon U, utilizat în special ca fir pentru perii și coardă monofilă.

Din cele de mai sus reiese marea varietate a sortimentelor și tendința de dezvoltare industrială a fibrelor chimice. Acest fapt reiese foarte bine din datele trecute în tabela 8 în care se indică producția principalelor țări care fabrică fibre chimice.

TABELA 8

Creșterea în procente a producției de fibre chimice în perioada
1953—1963

	1953 mii tone	1963 mii tone	Creșterea %
Mondial, total	2 036	4 350	114
din care:			
S.U.A.	655	1 133	73
Japonia	243	702	189
R.F.G.	181	392	117
Marea Britanie	191	326	71
Italia	110	281	155

Fibrele poliamidice sînt din ce în ce mai mult folosite în industria anvelopelor auto, deoarece prețul acestora față de cantitatea folosită este mai mic decît prețul de cost al cordului din mătase artificială. În tabelul 9 se reprezintă consumul de nailon din S.U.A. la sfîrșitul anului 1961 și cel prevăzut pentru anul 1965.

TABELA 9

Consumul de nailon din S.U.A. pe anul 1961 și cel prevăzut pentru 1965, în tone

Sectorul	1961	1965
Anvelope auto	81 540	144 960
Îmbrăcăminte	67 950	77 000
Tapiterie, covoare etc.	27 180	67 950

Producția principalelor tipuri de fibre sintetice în Europa de vest este prezentată în tabela 10 și figura 3 (în mii de tone).

TABELA 10

Producția principalelor tipuri de fibre sintetice din Europa de vest, în mii de tone

Fibre sintetice	1950	1955	1957	1959	1960	1961
Poliamidice	8	44	56	100	132	190
Poliesterice	—	2	16	29	48	59
Poliacrilice	—	1	3	15	25	32

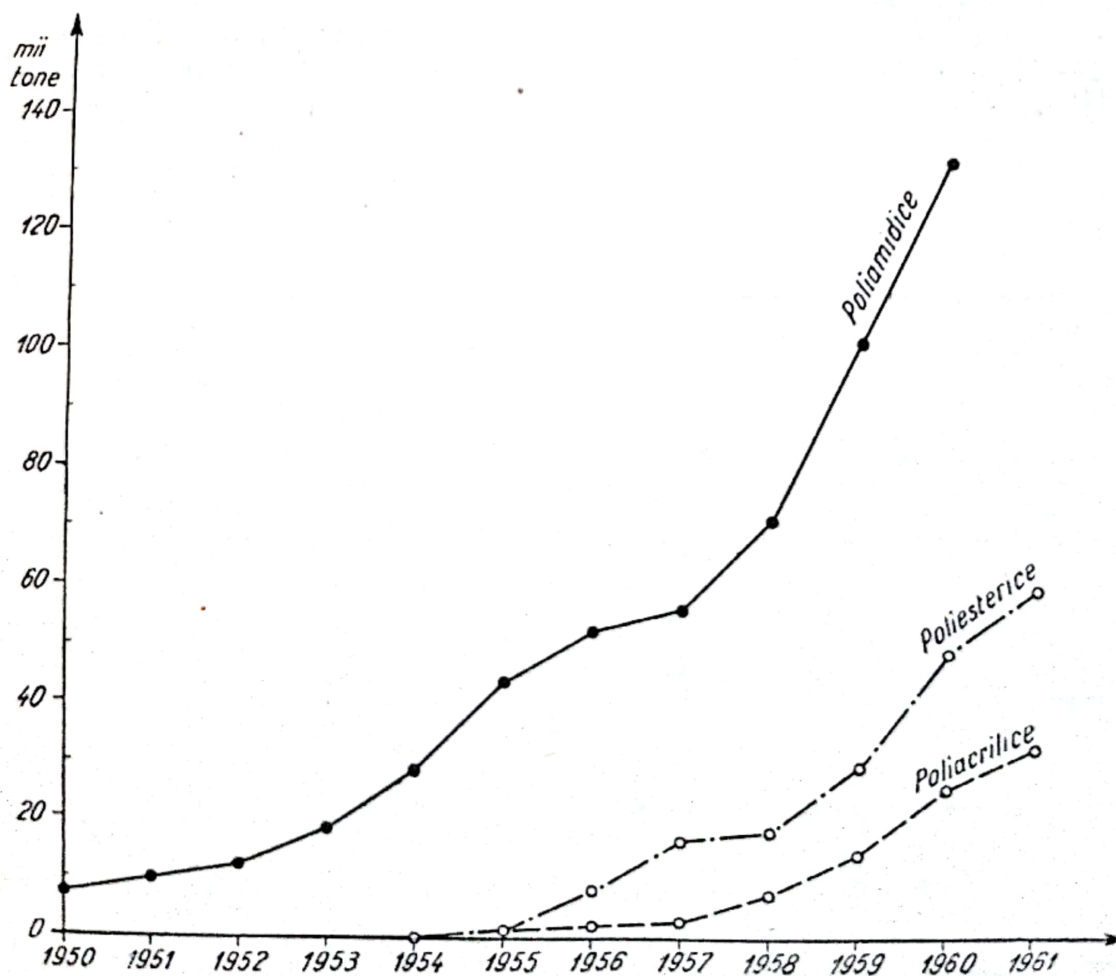


Fig. 3. Evoluția producției principalelor tipuri de fibre sintetice în Europa de vest.

⌘ O importanță din ce în ce mai mare prezintă fibrele polipropenice. Prima instalație care produce pe scară industrială această fibră a fost pusă deja în funcțiune. În cursul anului 1960 s-a extins capacitatea de producție a fibrei polipropenice „merkalon“, de la uzina din Terni (Italia), atingând 9 000 tone anual.

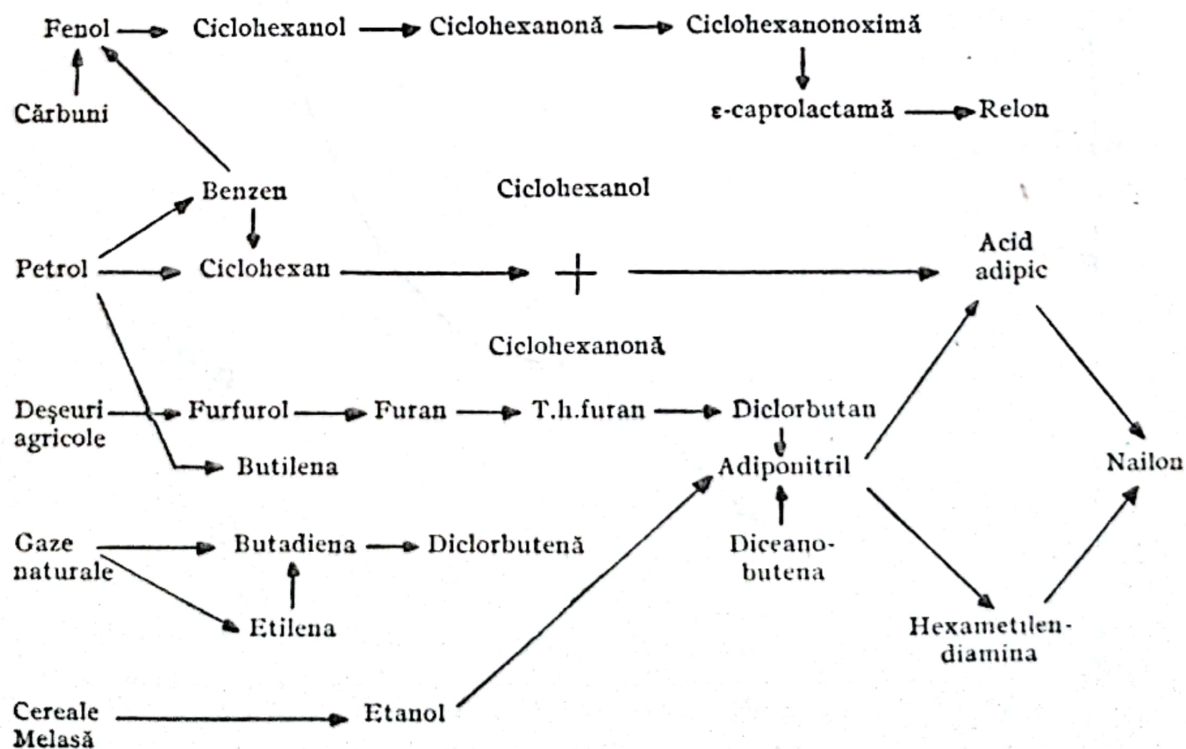
MATERII PRIME PENTRU INDUSTRIA FIBRELOR SINTETICE

Materiile prime folosite pentru fabricarea fibrelor sintetice sînt gazele naturale, gazele de sondă, de rafinării, fracțiile petroliere, subprodusele cocseriilor, aromatele etc. Posibilitatea dezvoltării producției unui sortiment sau al altuia este în funcție de necesitățile fiecărei economii și de asigurarea cu materii prime.

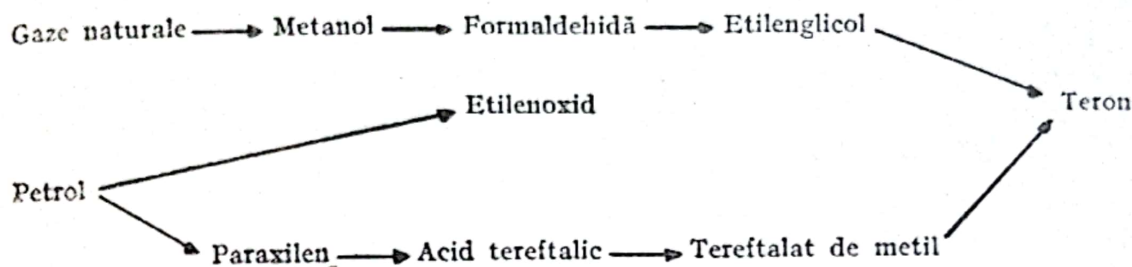
În cele ce urmează se vor da schemele căilor de sinteză a celor mai importante fibre sintetice.

Caracteristica de bază a domeniului fibrelor chimice este faptul că se află în plină dezvoltare, nu numai ca volum de producție, ci și în ceea ce privește metodele de obținere folosite și chiar obiectul propriu-zis al producției.

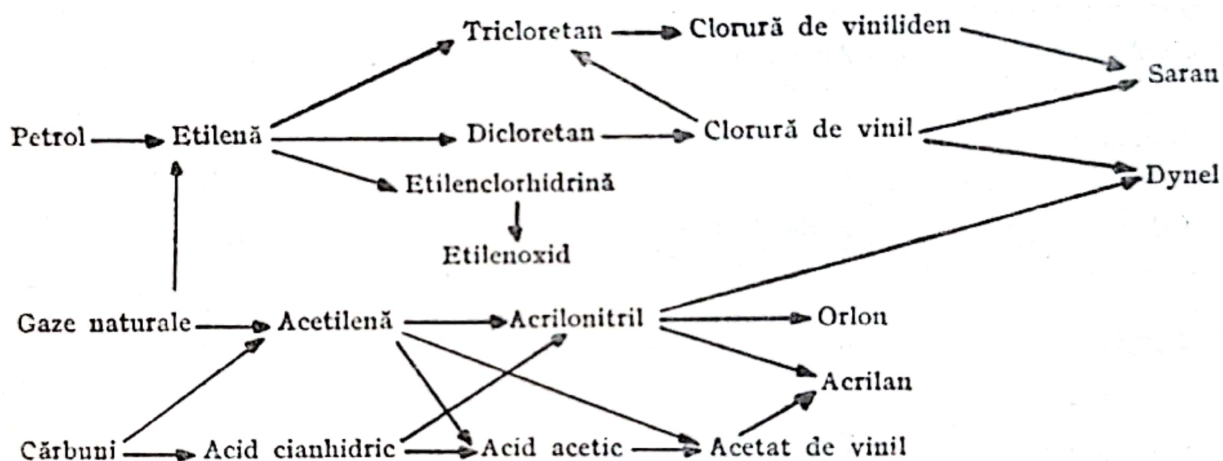
1. Fibre poliamidice



2. Fibre poliesterice



3. Fibre poliacrilovinilice



În domeniul fibrelor sintetice se impune, pe cât posibil, o restrângere a consumului de produși aromatici deficitari. Dezvoltarea industriei de fibre chimice, pe baza materiilor prime clasice — lemnul de molid pentru viscoză și fenolul sau benzenul pentru fibrele sintetice —, nu este posibilă decât în proporție limitată, datorită balanței deficitare de lemn de molid și fenol. Țara noastră dispune în schimb de rezerve importante de alte materii prime, ca: lemnul de fag, paie și stuful (*Phragmites communis*) pentru celofibre; petrolul și metanolul, pentru fibrele sintetice.

Printre metodele care permit obținerea monomerilor necesari fibrelor sintetice poliamidice, fără a necesita benzen sau fenol, se pot cita acelea care pornesc de la trei materii prime pe care se poate conta din abundență în țara noastră, și anume:

- petrolul;
- gazul metan;
- deșeurile agricole și stuful.

Așa se explică și planul de dublare a producției Uzinei de fire și fibre sintetice — Săvinești, conform Directivelor Partidului Comunist Român.

CONSUMURI SPECIFICE, PREȚURI DE COST

Consumul de materii prime pentru producerea celor mai importante fibre sintetice este arătat în tabela 11 (în kilograme materie primă utilizată pentru 1 kg fibră).

TABELA 11

Consumul de materii prime pentru producerea unor fibre sintetice

Fibra	Materia primă	Consum (în kg/1 kg fibră)
Acrilan	Acrilonitril	0,85
	Acetat de vinil	0,15
Dacron	Dimetiltereftalat	0,86
	Etilenglicol	0,31
Orlon	Acrilonitril	1,00
	Dimetilformamidă	0,20
Dynel	Acrilonitril	0,40
	Clorură de vinil	0,60
	Acetonă	0,20
Nailon-6.6	Acid adipic	0,62
	Hexametilendiamină	0,55

În tabela 12 se prezintă perspectivele consumului de materii prime în S.U.A. pentru producerea fibrelor nailon-6.6 și nailon-6, utilizând diverse procedee.

TABELA 12

Perspectivele consumului de materii prime în S.U.A. pentru producerea fibrelor nailon — 6.6 și nailon—6, utilizând diferite materii prime

Fibra	Materia primă	1958		1966	
		producție	consum	producție	consum
Nailon-6.6		124 575		199 320	
	Butadienă		27 180		33 975
	Furfurol		27 180		47 565
	Ciclohexan sau benzen		140 430		203 850
Nailon-6		13 590		35 975	
	Benzen		13 590		20 385
	Ciclohexan		—		16 308

Se observă că în cazul nailonului-6.6, procedeul cu cele mai bune perspective este acela pe bază de benzen sau ciclohexan.

Prețurile unor sortimente au scăzut datorită micșorării cheltuielilor de producție, pe măsura extinderii producției industriale și a folosirii mai complete a instalațiilor respective.

Prețul fibrelor nailon utilizate pentru țesături cord în S.U.A. a scăzut pînă la 2 028 de dolari pe tonă. Firele tip viscoză se livrau pe piață la începutul anului 1961 la prețul de 1036 dolari/t. Dacă se ia în considerație că 1 kg fire nailon folosite în producția de țesături cord este echivalent cu 1,6 — 1,8 kg fire viscoză de mare rezistență, se poate considera că în urma reducerii prețurilor pe piața S.U.A. nu mai există un decalaj între prețurile celor două tipuri de fire cord.

De asemenea s-a redus prețul fibrei poliesterice *terital* în Italia în cursul anului 1960, cu 5,5%, și a altor tipuri de fibre în diferite țări.

În concluzie se poate spune că producția de fire și fibre sintetice este în plină dezvoltare.

CONSTITUȚIE ȘI PROPRIETĂȚI TEXTILE

Studiile asupra constituției fibrelor naturale și artificiale au scos în evidență un anumit număr de condiții pe care trebuie să le satisfacă o substanță pentru a putea conduce la un fir de calitate. Ele au servit ca ghid la sinteza fibrelor sintetice.

Aptitudinea unui corp de a lua structură fibroasă este legată de natura sa macromoleculară și, mai precis, de constituția liniară a macromoleculelor. Această constatare este valabilă atât în domeniul mineral cât și în cel organic sau biologic. Azbestul, bine cunoscut pentru structura sa fibroasă, este un silicat ai cărui anioni giganti se repetă în lungul lanțului în direcția axei fibrei. Anhidrida sulfurică, sub forma sa fibroasă, este de asemenea formată din atomi de sulf și oxigen. Se cunoaște faptul că fibrele celulozice, mătasea și fibrele proteice sînt constituite la fel din macromolecule filiforme. Eventual, structura macromoleculară tridimensională poate să se adapteze la formarea de fibre; acesta este cazul cheratinei din lînă și păr. Dacă este vorba de macromolecule la care repartiția legăturilor covalente este aceeași în cele două direcții în spațiu, așa cum este la grafit sau în mică, substanța are o structură lamelară. Macromoleculele organice tridimensionale nu au condus la formarea de fibre. Totuși, sticla, care după toate aparențele are o structură tridimensională, poate fi filată în stare topită și dă o materie textilă ale cărei întrebuințări au crescut mult în ultima vreme [12].

Dacă constituția macromoleculară liniară este forma structurală care trebuie realizată pentru a obține produse sintetice fibroase, ea nu este suficientă pentru ca aceasta din urmă să aibă calități textile. Cauciucul, metilceluloza, poliacetatul de vinil sînt formate din macromolecule liniare, fără ca aceste produse să fie fibre textile, deși sînt utilizate ca materiale textile.

Calitatea esențială a unui fir textil fiind o rezistență mecanică longitudinală mare, datorită interacțiunilor ce se exercită între macromolecule, se urmărește ca lanțurile lungi macromeculare să se poată menține paralel în fir într-o stare ordonată, permițînd interacțiunilor laterale de a avea un efect maxim. Altfel spus, trebuie ca fibra să-și păstreze o cristalinitate înaltă, care să-i asigure filarea și întinderea. Aceasta nu

se poate obține decât în cazul macromoleculelor foarte simetrice, care se pot aranja destul de regulat unele alături de altele pe cea mai mare parte a lungimii lor. Este încă necesar ca aceste macromolecule să nu aibă o prea mare flexibilitate internă, care prin jocul rotațiilor în jurul legăturilor covalente ale lanțului să permită replierea dezordonată sub efectul agitației termice și să readucă firul la stare amorfă, fie la temperatură normală, fie la o temperatură puțin ridicată. Intensitatea interacțiunilor moleculare este de altfel un factor al stabilității ordonării cristaline.

Totuși, rezistența longitudinală a fibrei nu este singurul factor în cauză. Firul trebuie să păstreze o bună suplețe laterală, pentru a rezista la eforturi de îndoiri repetate, fără a se rupe. El trebuie să aibă o anumită elasticitate și să nu sufere deformări permanente sub acțiuni mecanice normale. Alți factori ai stabilității de ordonare cristalină sînt: rezistența la apă, la lumină, la agenți atmosferici sau chimici, stabilitatea termică pînă la temperaturi mai scăzute de 150° , temperatura de înmuiere, capacitatea tinctorială și ușurința de filare.

Astfel trebuie să fie îndeplinite un ansamblu de calități mecanice, fizice sau chimice, la care se adaugă și condițiile de accesibilitate a materiilor prime și a prețului de cost care limitează alegerea substanțelor apte de a furniza fibre textile sintetice de un real folos.

CRISTALINITATEA POLIMERILOR TEXTILI. ÎNTINDEREA LA RECE

Problema cristalinității produșilor macromoleculari este foarte importantă în cazul fibrelor textile, cu toate că ea nu a fost încă complet rezolvată, luînd în considerare diversele aspecte.

Fibrele textile sintetice (poliamidele direct după filare, iar fibrele poliesterice după întindere), ca și fibrele naturale, dau clișee obținute în urma difracției razelor X asemănătoare cu ale substanțelor microcristaline. În toate cazurile, după întindere, clișeul obținut în urma difracției razelor X este acela al unei substanțe fibroase, adică acela la care domeniile cristaline prezintă toate o aceeași direcție cristalografică — direcția lanțurilor macromoleculare — sensibil paralelă cu axa firului. Pentru fibrele sintetice, ca și pentru fibrele naturale, nu este vorba de elemente cristaline discrete, ci de regiuni în care lanțurile macromoleculare se dispun în rețea pe părți mai mult sau mai puțin importante din lungimea lor (fig. 4). Nu există continuitate între domeniile amorse și cele cristaline. Lanțurile vecine trec de la starea ordonată la starea dezordonată, pentru a regăsi progresiv ordonarea lor într-o regiune vecină.

Astfel, o aceeași macromoleculă trece prin mai multe domenii amorse și cristaline succesiv.

Această cristalinitate parțială și locală a compuşilor macromoleculari este pusă în evidență prin diverse metode de cercetare. Clișeele prezintă, alături de pete fine, date de regiunile ordonate ale rețelei, o difuzie gene-

rală sau un halo difuz, datorită regiunilor amorfe. Finețea petelor difracției cristaline corespunde domeniilorordonate ale căror dimensiuni nu depășesc o sutime de angstrom, în vreme ce macromoleculele în stare de extensie completă au o lungime care atinge 1 000 Å și adesea mai mult.

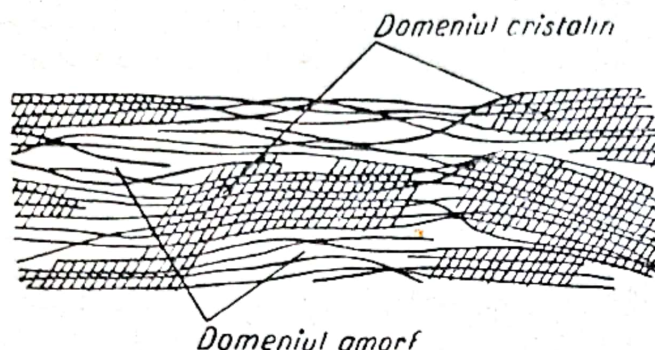


Fig. 4. Domenii amorfe și cristaline la celuloză.

S-au efectuat diverse încercări de a determina cristalinitatea compusilor macromoleculari, adică procentajul de materie cristalină în substanța macromoleculară. Metoda cea mai precisă este aceea care constă în compararea intensității petelor difracției cristaline cu aceea a difuziei continue. Se poate de asemenea calcula cristalinitatea plecând de la determinările de densitate a compusului parțial cristalin, a aceluiași compus complet amorf și a densității domeniilor cristaline calculate plecând de la volumul ochiului cristalin dedus din difracția razelor X. Se poate apela, de asemenea, la absorbția de gaze, de lichide sau spectre de absorbție în infraroșu. Rezultatele sînt destul de diferite, după metodele utilizate, deoarece domeniile cristaline și amorfe neavînd delimitări nete, anumite regiuni intermediare pot fi considerate ca amorfe sau cristaline, ca urmare a rezultatelor acestor metode. Pentru fibrele textile, cristalinitatea este, în general, de ordinul a 50–75%.

Dimensiunile relative ale zonelor cristaline și amorfe par să aibă de asemenea o importanță mare pentru calitățile textilelor. Existența domeniilor cristaline mari pare să fie însoțită de o fragilitate mărită a fibrelor la îndoiri repetate. Pentru a realiza fibre cu o suplețe bună, care să reziste la eforturi repetate, se preferă o cristalinitate înaltă, care să rezulte din multiplicarea domeniilor cristaline mici, decît din zone întinse de mare cristalinitate. În această direcție, cercetările sînt încă în curs, dar ele se îndreaptă către obținerea unei structuri microcristaline foarte omogene, care depinde de operațiile de întindere și tratamentele la diverse temperaturi la care sînt supuse fibrele sintetice după filarea propriu-zisă. Acestea sînt operații destul de empirice și puțin cunoscute, care dau final firului toate calitățile necesare pentru întrebuințări textile.

Mecanismul formării domeniilor cristaline și amorfe este de altfel destul de nelămurit, cu tot numărul important de lucrări efectuate în această direcție. Polietena cristalizează totdeauna, oricare ar fi condițiile de răcire, lente sau rapide; este chiar practic imposibil de a o obține în stare pur amorfă, prin răcire la temperatură joasă. Polihexametilenadipamida $[-CO-(CH_2)_4-CO-NH-(CH_2)_6-NH-]_n$ cristalizează ușor.

Policlorura de viniliden $[-CH_2-CCl_2-]_n$ se obține amorfă prin răcire rapidă; ea cristalizează apoi lent la temperatura normală, în timp ce politereftalatul de glicol $[-CO-C_6H_4-CO-O-CH_2-CH_2-O-]_n$ primește în aceleași condiții și păstrează un timp îndelungat starea amorfă.

Toate aceste substanțe capătă formă fibroasă prin întindere, fie că ele trec din starea amorfă la starea cristalină orientată, fie — cum este cazul pentru polihexametilenadipamidă — că cristalele mici dispuse la întâmplare se orientează în direcția de tracțiune. Din contra, polistirenul

$\left[\begin{array}{c} -CH_2-CH- \\ | \\ C_6H_5 \end{array} \right]_n$ care este o sticlă amorfă, nu se orientează decât slab prin întindere.

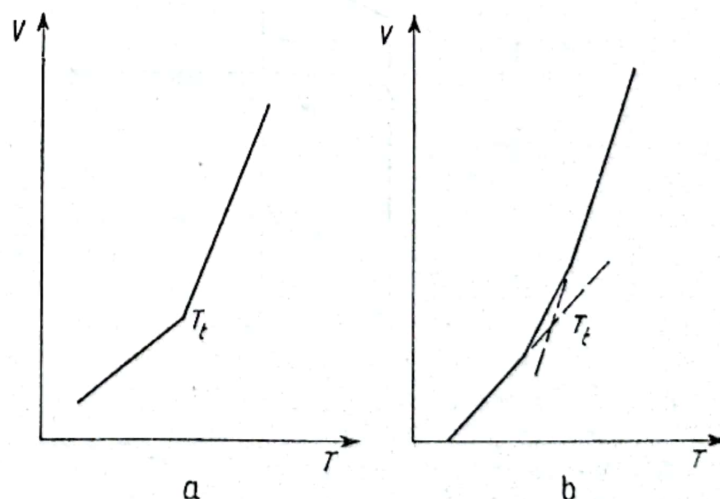
Aceste comportări diferite sînt în legătură cu forma macromoleculor. Ele sînt legate, pe de altă parte, de temperatura de tranziție a acestor substanțe.

Compușii macromoleculari manifestă într-adevăr, înaintea temperaturii lor de topire — care corespunde libertății complete de mișcare a macromoleculelor unele în raport cu altele —, o temperatură anumită, denumită temperatura de tranziție, deasupra căreia macromoleculele posedă o libertate relativ mare în mișcări interne.

Această temperatură de tranziție este legată de existența domeniilor amorfă. Ea este cu atît mai puțin importantă cu cît corpul are o cristalinitate mai mare. Trecerea prin temperatura de tranziție este însoțită de o variație bruscă a numeroaselor proprietăți ale compuşilor macromoleculari: coeficient de dilatare, căldură specifică, viscozitate, indice de refracție, conductibilitate termică, constantă dielectrică, compresibilitate, modul de elasticitate etc. Punctul de tranziție nu este totuși singura variabilă termodinamică corespunzînd unui echilibru, ca punctul de topire.

Fig. 5. Variația volumului specific funcție de temperatură:

T_t — temperatura de tranziție;
a — compus macromolecular amorf;
b — compus macromolecular, parțial cristalin.



Temperatura de tranziție depinde de viteza de variație a temperaturii și, într-o oarecare măsură, de metodele de determinare. Ea poate fi determinată urmărind, într-un dilatometru, variația volumului specific al substanțelor macromoleculare în funcție de temperatură (fig. 5).

Dacă substanța este amorfă și variația temperaturii destul de rapidă (aproape zece grade pe oră), diagrama este formată din două drepte, care se întretaie net la temperatura de tranziție.

Dacă aceeași substanță posedă o cristalinitate ridicată, punctul de intersecție a celor două drepte este mai puțin pronunțat și depinde de gradul de cristalinitate.

Alte metode care pot fi utilizate sînt și determinarea proprietăților electrice sau mecanice.

Sub punctul de tranziție, compusul macromolecular este dur, casant și sticlos. Deasupra punctului de tranziție, dacă materialul rămîne amorf, el obține proprietăți de mare elasticitate, cum ar fi cauciucul; apoi ia o stare de gumă, ceea ce ar echivala unei topiri interne pentru domeniile amorfе. Dacă polimerul este susceptibil de a cristaliza fie spontan, fie prin întindere, acest fenomen începe a se manifesta la o temperatură puțin superioară aceleia a punctului de tranziție. Se înțelege deci interesul cunoașterii temperaturii de tranziție pentru determinarea cristalizării și a întinderii.

Dacă substanța a rămas amorfă peste punctul de tranziție, ea se înmoaie din ce în ce, o dată cu creșterea temperaturii; ea trece pe nesimțite în stare lichid mobil, fără a se manifesta o nouă discontinuitate corespunzătoare topirii. Din contra, dacă substanța devine cristalină, punctul de topire apare la temperatura superioară cu toate caracteristicile sale (variația bruscă a volumului specifice și a entalpiei) (fig. 6).

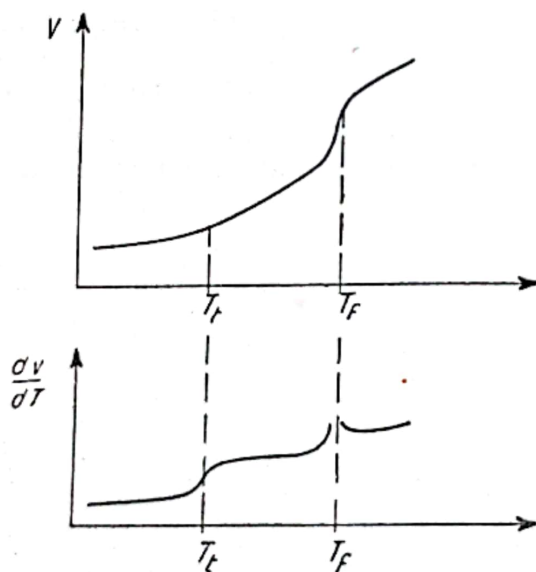


Fig. 6. Variația volumului specific și a coeficientului de dilatare a unui compus macromolecular, funcție de temperatură:

T_t — temperatura de tranziție;
 T_f — temperatura de fuziune.

Astfel, temperatura de tranziție este pentru domeniile amorfе, ceea ce temperatura de topire este pentru domeniile cristaline, cu toate că ele nu au ambele aceeași semnificație termodinamică. În ambele cazuri, aceste temperaturi corespund variațiilor de libertate a mișcării macromoleculelor, prin modificarea coeziunii moleculare. Pentru temperatura de tranziție, aceste libertăți ale mișcării nu interesează decît elementele cinetice mai mult sau mai puțin importante ale lanțului și nu lanțul în întregime.

TABELA 13

Polimerul	T_i	T_f
Polietilene de mare presiune	-60°	115°
Policlorură de vinil	80°	250°
Policlorură de viniliden	-17°	200°
Poliacrilonitril	90°	—
Politetrafluoretilena	128°	350°
Polialcoolvinilic	85°	—
Polihexametenadipamida	47°	265°
Poliundecanamidă	—	185°
Politereftalat de glicol amorf	67°	—
cristalin	81°	260°
Triacetat de celuloză	70°	250°

Această mobilitate locală a lanțurilor macromoleculare le dă posibilitatea, dacă anumite condiții de simetrie le permit, de a se rearanja regulat, pentru a se ordona în rețea pe lungimi mai mult sau mai puțin mari. Rearanjarea este cu atât mai ușoară cu cât mobilitatea internă a lanțului este mai mare, adică temperatura mai ridicată și mai apropiată temperaturii de topire.

S-a constatat deseori că viteza de cristalizare spontană nu devine însemnată decît la cîteva zecimi de grad peste temperatura de tranziție (fig. 7).

Astfel, policlorura de viniliden, a cărei temperatură de tranziție este -17° , nu cristalizează încă decît foarte lent la temperatura ordinară. Cristalizarea este ușurată prin operațiile de întindere sau laminare care orientează macromoleculele. În aceeași ordine de idei, o serie de răciri succesive la temperatura puțin inferioară temperaturii de topire crește puternic cristalinitatea. Cînd un compus macromolecular s-a topit și cînd este apoi răcit suficient de lent, pentru a nu suferi nici un efect de călire care l-ar duce brusc sub temperatura de tranziție, el cristalizează mai mult sau mai puțin puternic. Cristalizarea macromoleculelor nu diferă esențial de cristalizarea unui corp cu molecule mici, dacă viscozitatea mare a mediului, care jenează mult mai mult mișcările macromoleculelor, permite o așezare regulată a acestora. Totodată, această aranjare în rețea poate să se producă pe segmente scurte ale macromoleculelor vecine, care devin germeii de plecare, de la care cristalizarea începe și apoi se dezvoltă. Aceste domenii cristaline mici pot interesa mai multe puncte ale unui aceluiași lanț și crește, înglobînd local macromoleculele într-o stare ordonată pe părți mai mult sau mai puțin mari ale lungimii lor. Scăderea temperaturii restrînge din ce în ce mai mult libertățile mișcării, segmentele intermediare pierd posibilitatea de a continua să se ordoneze și formează zone amorfe (fig. 8).

Ușurința ordonării în rețea depinde desigur de lungimea segmentelor macromoleculelor de aceeași structură, de simetria lor și de intensitatea de interacțiune pe care ele o pot exercita între ele. Cristalizarea foarte

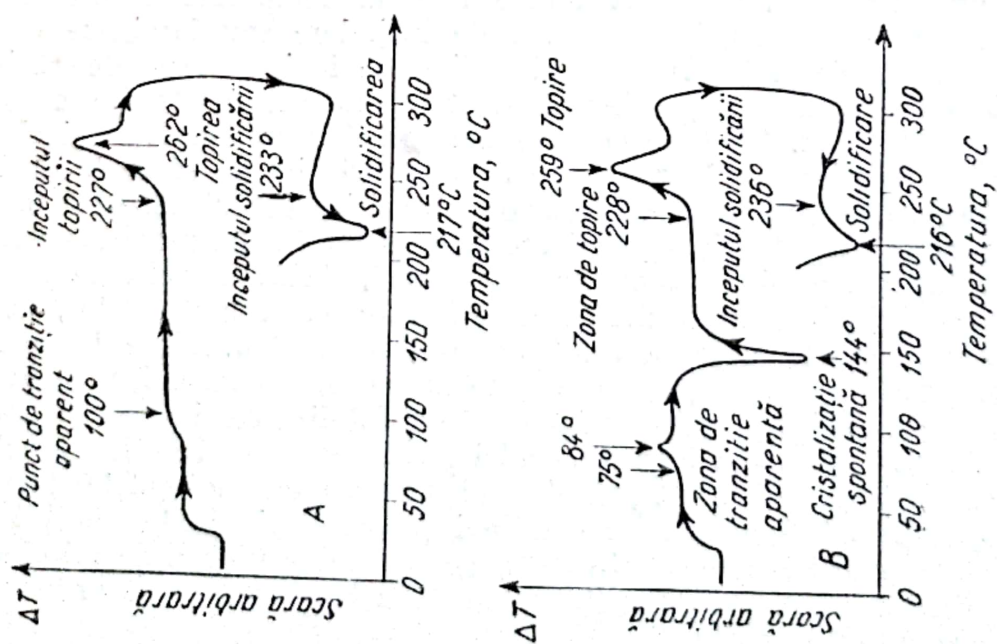


Fig. 7. Analiza termică diferențială a politereftalatului de glicol;
A — inițial cristalin; B — inițial amorf;

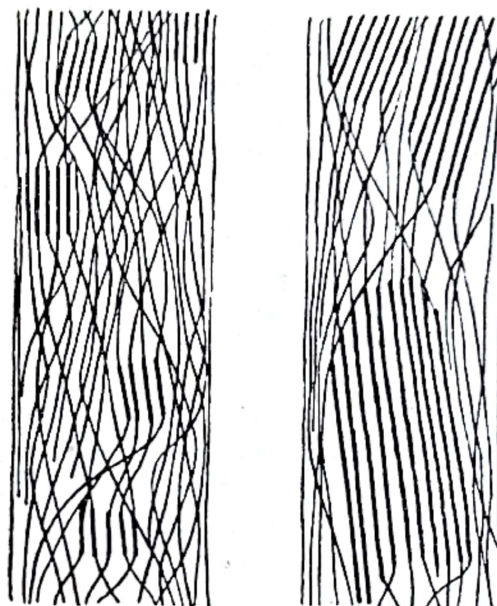


Fig. 8. Cristalizarea unui compus macromolecular,

ușoară a polietilenelor trebuie să fie atribuită lungimii scurte a verigii chimice reduse la o unitate cinetică, $-\text{CH}_2$. Cu toată lungimea mare a unității chimice în cazul poliamidelor, cristalizarea are loc rapid, datorită legăturilor puternice de hidrogen. Pentru politereftalatul de glicol, temperatura de tranziție ridicată și aptitudinea foarte redusă de a cristaliza se datoresc lungimii unității chimice și rigidității sale interne aduse de ciclurile aromatice. Pentru polistirenul obișnuit, grupele aromatice laterale, dispuse la întâmplare, de o parte și alta a planului lanțului de

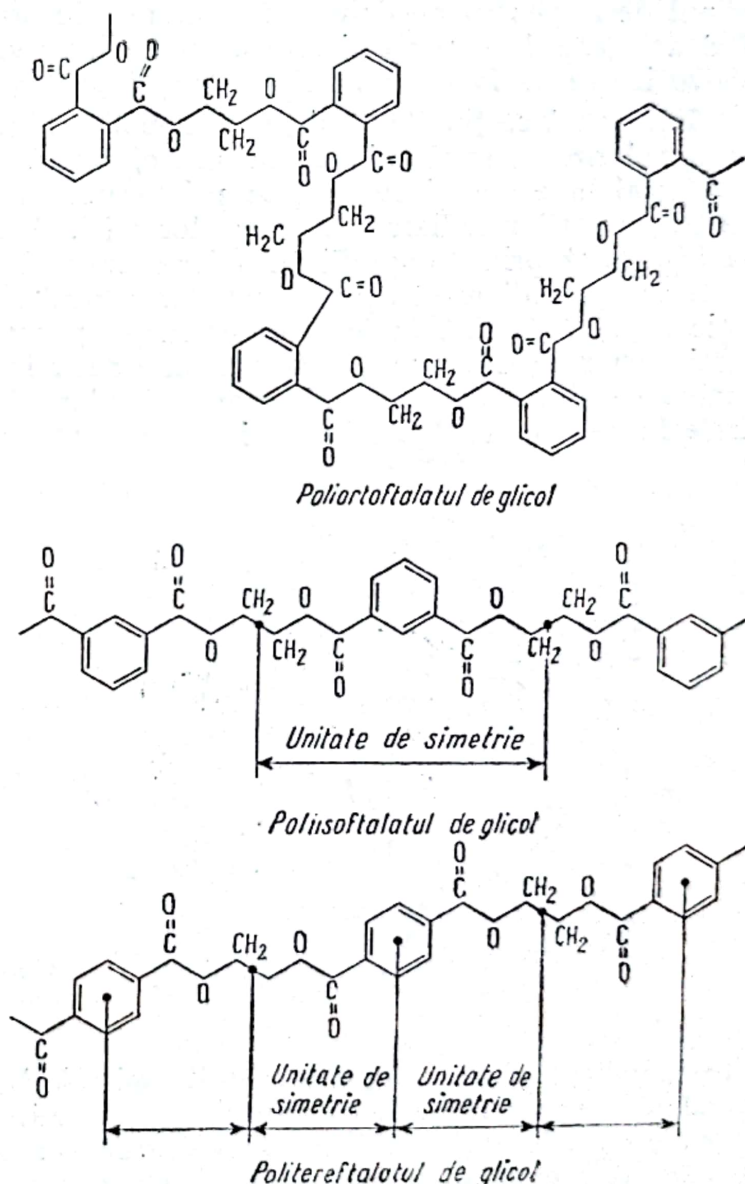


Fig. 9. Formulele structurale la poliortoftalatul, poliisofталatul și politereftalatul de glicol.

carbon al scheletului macromoleculei, reduce considerabil simetria moleculară și nu permit formarea de domenii cristaline.

Cu toate că nu este încă posibil de a defini cu precizie rolul fiecăruia din acești factori diferiți, influența lor este arătată clar prin comparație cu aptitudinea la cristalizare a celor trei poliftalați de glicol. În timp

ce politereftalatul de glicol poate fi adus în stare puternic cristalină menținându-l la temperatura superioară punctului său de tranziție (80°C), poliortoftalatul și poliisoftalatul de glicol nu au putut fi niciodată cristalizați. Imposibilitatea de a cristaliza a poliortoftalatului de glicol se explică ușor prin disimetria completă a macromoleculei. Totodată, poliisoftalatul, ca și politereftalatul, este format din macromolecule simetrice, dar macromolecula politereftalatului este mult mai simetrică decât aceea a poliisoftalatului. Unitatea de simetrie este de două ori mai scurtă pentru primul decât pentru al doilea, în acesta din urmă ciclurile metaftalice fiind aranjate de o parte și alta a lanțului, în vreme ce ciclurile paraftalice se inserează foarte simetric în lanțul politereftalatului de glicol.

Examenul secțiunilor subțiri ale polimerilor cristalizați, la microscopul polarizant, între nicolii în cruce, arată domenii sensibil sferice, în general bine delimitate, tăiate prin crucea neagră de Malta caracteristică grupărilor radiare ale cristalelor mici. Această structură sferolitică s-a confirmat prin fotografii la microscopul electronic, unde se disting arborescențe radiante în jurul nucleelor centrale. Sferolitele sînt în general optic negative, adică indicele de refracție pentru lumina ce vibrează în paralel cu raza sferolitului este mai mic decât indicele de refracție pentru lumina ce vibrează în direcția perpendiculară la această rază. Însă la firele întinse, unde domeniile cristaline sînt orientate paralel cu axa



Fig. 10. Formarea și creșterea sferolitelor (după C. W. Bunn).

fibrei, indicele de refracție este mult mai mic în direcția vibrației perpendiculare pe axa fibrei decât în direcția fibrei. Se poate conchide că domeniile cristaline și sferolitice au lanțurile lor macromoleculare orientate perpendicular pe direcția razelor, și nu cum se presupunea că sînt orientate în direcția razelor.

Creșterea domeniilor cristaline este mult mai rapidă în sens perpendicular lanțurilor macromoleculare, pentru că ea nu necesită decât reunirea segmentelor macromoleculelor, cînd acestea capătă o orientare paralelă, în urma agitației moleculare.

Creșterea laterală este, de altfel, ea însăși în parte stînjinită prin dezordinea macromoleculelor și replierea lor. Rezultă deviații în direcțiile de creștere, care răspîndindu-se în jurul germenului central se deformează și devin arborescente.

Datorită dezordinii lanțurilor macromoleculare, creșterea domeniilor cristaline în lungul lor este mai puțin probabilă și mai greoaie, datorită viscozității mediului (fig. 10).

Întinderea, efectuată deasupra temperaturii de tranziție, ușurează formarea stării cristaline și orientează domeniile cristaline în direcția de întindere. Astfel, politereftalatul de glicol la ieșirea din filiere este amorf; întinderea peste temperatura de 80°C îi dă o structură fibroasă, corespunzînd unei cristalinități ridicate. În cazul polihexametilenadipamidei (a cărei structură cristalină este sferolitică), după filare, întinderea face să apară structura fibroasă, distrugînd sferolitele.

Întinderea se prezintă sub un aspect diferit, după cum ea se aplică la macromolecula ce rămîne amorfă deasupra punctului de tranziție sau asupra unui polimer susceptibil de a cristaliza.

— Dacă polimerul nu cristalizează, întinderea determină o subțiere regulată a fibrei cu atît mai mare, cu cît alungirea este mai mare. Dacă rezistența fibrei nu o cere, procentul de întindere nu pare să fie limitat. Întinderea provoacă numai o oarecare orientare a compuşilor macromoleculari în direcția de tracțiune, îmbunătățind proprietățile fibroase, care depind de gradul de orientare, de gradul de polimerizare a substanței și de diverse alte caracteristici destul de puțin cunoscute. În practică, procentul de întindere este ales pentru a subția fibra pînă la diametrul dorit și a-i da caracteristicile necesare aplicațiilor luate în considerație.

— Cînd este vorba de un polimer cristalin sau care cristalizează în cursul întinderii, această operație se face foarte lent sau la o temperatură apropiată punctului de topire. Dacă întinderea se aplică rapid, la temperatura obișnuită, asupra unui polimer cristalin, firul se subțiază și ia diametrul definitiv într-o regiune mică, terminată prin două puncte de sprijin mai groase, ce reunește firul neîntins (fig. 11); apoi, sub efectul tracțiunii, aceste puncte de sprijin se îndepărtează progresiv, în timp ce porțiunea subțire crește în lungime.

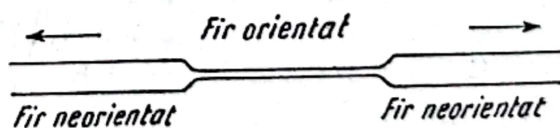


Fig. 11. Întinderea la rece.

Dacă se lucrează fără precauție, se pot astfel observa mai multe regiuni nesubțiate încă, analoge bulelor, care se deplasează în lungul firului. Pe de altă parte, procentul de întindere este aproape același (400—500%), oricare ar fi compusul macromolecular întins, numai să fie vorba de un polimer cristalin. Se observă același fenomen pentru politereftalatul de glicol amorf, întins peste temperatura de tranziție, dar el este legat, între altele, de cristalizarea polimerului în cursul întinderii la această temperatură.

Examenul fibrei la microscopul polarizant în zona de sprijin pune în evidență orientarea macromoleculelor în partea întinsă.

Cînd întinderea se efectuează lent la temperatură joasă, subțierea firului se efectuează regulat, dar întinderea este limitată ca mai sus prin procentul de întindere natural.

Mecanismul de întindere a fibrelor este diferit în cazul polimerilor amorfii față de cei cristalini. Pentru primii, întinderea provoacă lunecarea macromoleculelor unele față de altele; pentru cei din urmă, domeniile cristaline sînt acelea care suferă o deplasare relativă, orientîndu-se în sensul tracțiunii. Coeziunea lanțurilor macromoleculare este mult mai mare în domeniile cristaline decît în domeniile amorse. De asemenea, lanțurile nu pot luneca longitudinal unele pe altele odată cu domeniul cristalin orientat în sensul tracțiunii, ceea ce limitează diametrul firului. Orientarea domeniilor cristaline implică modificarea sferolitelor, ceea ce corespunde celor observate. Între altele, aceste domenii cristaline suferă o fragmentare în domenii foarte mici. Aceasta se explică ușor. Domeniile cristaline oferă într-adevăr o mare rezistență la eforturile efectuate în sensul lungimii lanțurilor macromoleculare care trebuiau să rupă un număr important de interacțiuni moleculare, din contra, rezistă mai puțin la eforturi transversale care nu cuprind decît un număr mic de interacțiuni. Acestea pot fi rupte succesiv și nu simultan (fig. 12).

Astfel de eforturi transversale de aranjament intervin obligatoriu în transformarea prin tracțiune a structurii sferolitice în structură fibroasă. Aceste fapte s-au constatat în timpul întinderii polietilenei. Totodată, această fragmentare a domeniilor cristaline nu modifică sensibil procentul cristalinității. Se remarcă faptul că ea este favorabilă la o creștere a supleței firului.

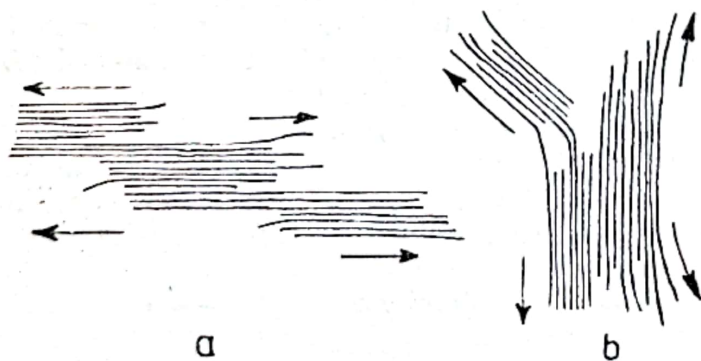


Fig. 12. Ruperea cristalitelor (după C. W. Bunn):

a — prin întinderea longitudinală;
b — prin sîșiere transversală.

Industrial, întinderea firelor polimerilor textili cristalini sau cristalizabili obținuți prin filarea din topitură poartă numele de întindere la rece, cu toate că ea se efectuează uneori, ca în cazul politereftalatului de glicol, la temperatură superioară valorii de 80°C .

Întinderea se realizează înfășurînd firul pe discuri rotative cu viteze diferite, rolele fiind separate eventual printr-o zonă mică de încălzire. Astfel procentul de întindere este între 400 și 500%. Întinderea la rece este frecvent urmată de tratamente termice variate, efectuate sau nu sub tensionare, în stare uscată sau în apă caldă, pentru a fixa calitățile firului.

INFLUENȚA GRADULUI DE POLIMERIZARE

La fibrele artificiale, lungimea macromoleculelor, adică gradul lor de polimerizare (GP), este un factor important de care depind proprietățile mecanice ale unui fir textil.

Pentru un anumit polimer, rezistența crește cu gradul de polimerizare mai întâi rapid, apoi mai lent și tinde către o limită care este atinsă la un grad de polimerizare suficient de mare (fig. 13).

Valoarea acestei limite și gradul de polimerizare care se poate atinge depinde în mare măsură de natura interacțiunilor moleculare, dar și de cristalinitatea firului. Cu polietilenele ale căror interacțiuni laterale sînt slabe trebuie atinsă o greutate moleculară de 20 000 pentru a avea un fir cu oarecare calități textile. Este suficientă o greutate moleculară de 12 000 la poliesteri și 10 000 la poliamide ce posedă legături de hidrogen puternice.

În practică, polietilenele nu convin totuși pentru întrebuințări textile curente. Pentru poliesteri sau poliamide trebuie atinse într-adevăr greutăți

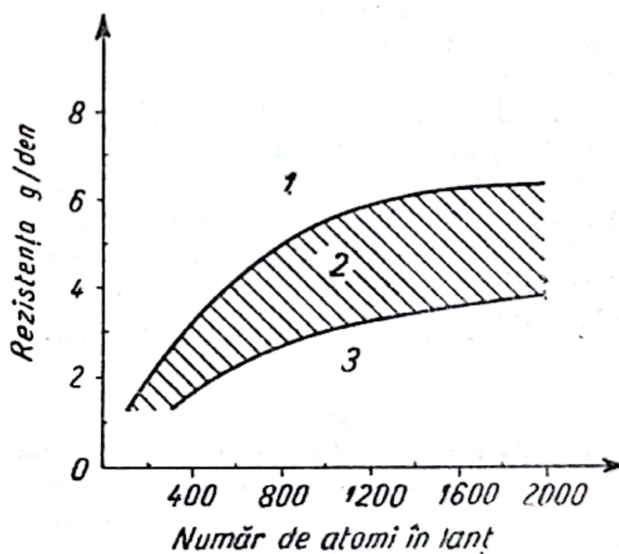


Fig. 13. Rezistența mecanică a macromoleculelor textile:

1 — polihexametilenadipamidă; 2 — fibre textile diverse; 3 — polimetilen.

moleculare de ordinul a 15 000—18 000. Dar simetria moleculară, ușurînd obținerea unei bune cristalinități, permite totuși să se realizeze fire textile cu macromolecule hidrocarbonate, cu condiția de a utiliza compuși cu grad mare de polimerizare. Este cazul polipropilenei izotactice a lui Natta.

Un factor care joacă un rol important asupra calităților textile, dar care a fost încă puțin studiat din cauza greutăților experimentale, este forma curbei de distribuție a gradului de polimerizare a macromoleculelor ce constituie materia textilă. Aceste curbe, al căror aspect este mai mult sau mai puțin asemănător unei curbe de repartizare a lui Gauss, prezintă un maximum mai mult sau mai puțin accentuat, corespunzător

gradului de polimerizare ce îl posedă frecvent macromoleculele. Este necesar ca macromoleculele să aibă grade de polimerizare destul de apropiate și ca produsele cu grade de polimerizare scăzute să fie excluse. Altfel zis, curba de distribuție trebuie să prezinte un maximum destul de proeminent. Eliminarea prin fracționare a macromoleculelor cu grad de polimerizare scoborât crește simțitor rezistența mecanică a firelor. În acest caz este vorba de operații delicate, care nu se pot efectua ușor decât pe cantități mici de materiale; ele sînt dificile, dacă nu chiar imposibil de realizat industrial. Trebuie adoptate procedee de polimerizare sau policondensare care să ducă la polidispersitate redusă, lipsind în special produsele cu greutate moleculară mică.

TEMPERATURA DE TOPIRE ȘI COEZIUNEA MOLECULARĂ A POLIMERILOR TEXTILI

Pentru corpurile cristaline cu molecule mici, coeziunea moleculară poate fi exprimată plecînd de la căldura latentă de vaporizare, adică de la energia necesară pentru a separa moleculele adunate în stare cristalină și a le îndepărta suficient pentru ca ele să nu mai poată acționa. Problema este mult mai dificilă pentru substanțele macromoleculare care cuprind domenii amorfice și cristaline și pentru care părțile cristaline nu ocupă decât porțiuni din macromolecule.

Evaluarea energiei de legătură datorită forțelor intermoleculare este posibilă pentru o anumită lungime unitară a lanțului. Considerînd această energie de legătură ca o proprietate aditivă și calculînd-o plecînd de la pierderea energiei de legătură atribuită fiecărei grupări atomice, după valorile obținute pentru moleculele mici, ajungem la evaluarea ei.

TABELA 14

Energia molară de legătură medie între atomii lanțului în macromoleculele cristaline, după C. W. Bunn

Polimerul	Lanțul macromolecular	Energia molară cal/g
Polimetilena	$-\text{CH}_2-$	1 300
Policlorura de vinil	$-\text{CH}_2-\text{CHCl}-$	2 500
Policlorura de viniliden	$-\text{CH}_2-\text{CCl}_2-$	3 500
Polialcoolul vinilic	$-\text{CH}_2-\text{CHOH}-$	5 100
Polihexametilenadipamida	$-\text{CO}-(\text{CH}_2)_4-\text{CO}-\text{NH}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}-$	3 400
Politereftalatul de glicol	$-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-$	1 900
Poliadipatul de glicol	$-\text{CO}-(\text{CH}_2)_4-\text{CO}-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-$	1 800
Politetrafluoretilena	$-\text{CF}_2-$	1 600

Pe de altă parte este sigur că temperatura de topire este în legătură cu coeziunea moleculară. Pentru corpurile cu molecule mici, ea crește în prezența grupelor puternic polare și în anumite cazuri este posibil să se verifice că temperatura absolută de topire este sensibil proporțională cu energia molară de legătură. Pentru compușii macromoleculari, relațiile nu sînt atît de simple. După cum a remarcat C.W. Bunn, cea mai puternică legătură moleculară calculată, a polihexametilen-adipamidei (3 500 cal/g), se potrivește cu punctul său de topire ridicat (265°). Politereftalatul de glicol care se topește aproape la aceeași temperatură va avea o coeziune moleculară mult mai slabă (1 900 cal/g) și politetrafluoretilenul, care nu se topește decît la 350°C , va avea o coeziune moleculară calculată (1 600 cal/g) puțin superioară celei a polietilenului liniar (1 300 cal/g), a cărei temperatură de topire nu depășește 140°C .

Fără îndoială, calculul prin aditivitate este numai aproximativ și temperatura de topire a compușilor macromoleculari trebuie să depindă de alți factori decît forțele de interacțiune moleculară.

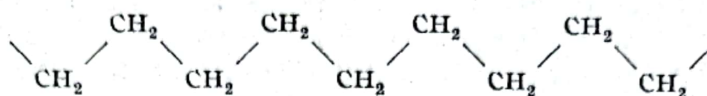
Pentru compușii macromoleculari, temperatura de topire este desigur influențată nu numai de valoarea locală a interacțiunilor moleculare în domeniile cristaline, dar și de către flexibilitatea macromoleculei, datorită posibilităților de rotație în jurul legăturilor covalente a lanțurilor, și de către simetria macromoleculei. Dacă se consideră într-adevăr, din punct de vedere cinetic, echilibrul cristal-lichid, în momentul topirii, separarea a două molecule mici din cristal nu implică decît slăbirea unui număr mic de interacțiuni. Invers, întoarcerea în edificiul cristalin nu necesită decît restabilirea unui număr mic de interacțiuni. Din contra, eliberarea unei macromolecule nu se poate efectua decît prin desfacerea simultană a unui foarte mare număr de interacțiuni repartizate într-o serie de domenii cristaline. O mare flexibilitate internă permite macromoleculei de a se replia dezordonat, îngreunînd considerabil rearanjarea lor în domeniiordonate, aceasta fiind întovărășită și de o scădere importantă a punctului de topire. O simetrie mare macromoleculară trebuie să permită mai ușor întoarcerea la starea cristalină și să determine o creștere a punctului de topire față de acela al macromoleculei cu simetrie joasă.

În sprijinul acestor considerații și dacă se iau ca polimeri de referință polietilenele neramificate puternic cristaline, cu punct de topire 140°C , a căror coeziune moleculară nu este asigurată decît prin interacțiuni slabe Van der Waals între grupele metilenice, se constată că înlocuirea a două grupe $-\text{CH}_2-$ printr-o grupare ester $-\text{CO}-\text{O}-$ scade puternic punctul de topire. Astfel, în funcție de natura lor, poliesterii alifatici se topesc între 50 și 80° ; punctul lor de topire este de altfel cu atît mai ridicat cu cît funcțiile ester sînt mai îndepărtate, adică cu cît lanțul macromolecular se apropie mai mult de un lanț pur polietilenic (fig. 14).

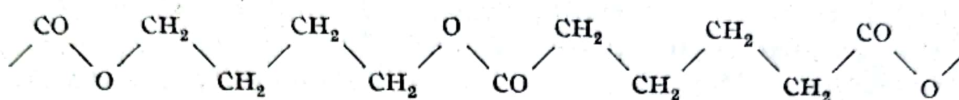
Prin substituția a două grupe $-\text{CH}_2-$ prin gruparea ester $-\text{CO}-\text{O}-$ care este puternic polară și datorită posibilității de formare a legăturilor de hidrogen între lanțuri s-ar fi putut aștepta la un efect contrar.

Structura macromoleculară fiind aceeași pentru cele două tipuri de lanțuri, scăderea punctului de topire nu poate fi atribuită decît unei flexi-

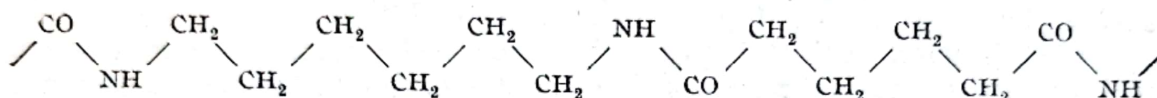
bilități foarte mari a macromoleculelor de poliesteri, prezența funcțiilor ester favorizând rotația liberă a atomilor de carbon vecini.



Polietilenă



Poliadipat de butadiol



Polihexametenadipamida

Din contra, introducerea de cicluri aromatice substituie în para în lanțul poliesterului aduce după sine creșterea rigidității moleculare, menținând totodată simetria și scoțând în evidență importanța punctului de topire, după cum s-a arătat mai sus pentru politereftalatul de glicol (260°C).

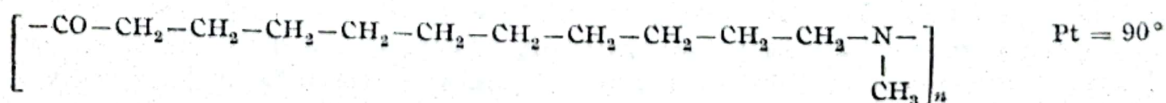
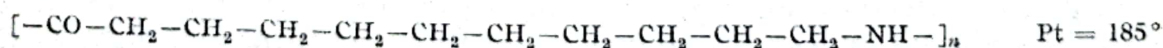
Înlocuind gruparea $\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---}$ în lanțul polietilenei prin gruparea amidă ---CO---NH , se înlocuiesc din loc în loc legăturile slabe Van der Waals cu legături puternice de hidrogen, ceea ce provoacă o puternică ridicare a punctului de topire, care atinge valoarea de 265°C pentru polihexametenadipamidă.

Introducerea în lanț a unui ciclu benzenic parasubstituit, ca în cazul poliesterilor, aduce după sine de asemenea o creștere a punctului de topire. Astfel pentru polihexameten tereftalat punctul de topire este de 350°C.

În general, după cum era de așteptat, depărtarea pe lanțul poli-metilenic a grupărilor ce asigură interacțiuni laterale puternice sau cicluri rigide aromatice parasubstituie scad punctul de topire. Aceasta tinde către punctul de topire al polimetilenelor (fig. 14).

În cazul poliamidelor alifaticе, C. Champetier și colab. [12] au putut stabili o regulă după care temperatura de topire a acestor poliamide este o funcție liniară a intensității legăturilor de hidrogen pe unitatea de lungime a lanțului macromolecular.

Suprimarea legăturilor de hidrogen în poliamide prin substituția hidrogenului legat de azot prin radicali alchilici scade considerabil temperatura de topire și în același timp dispăre structura fibroasă și apar proprietăți de elasticitate specifice cauciucului.



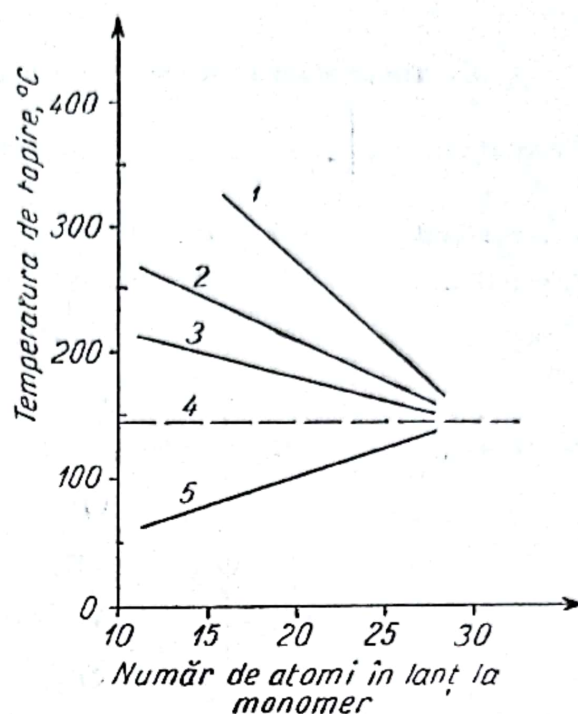
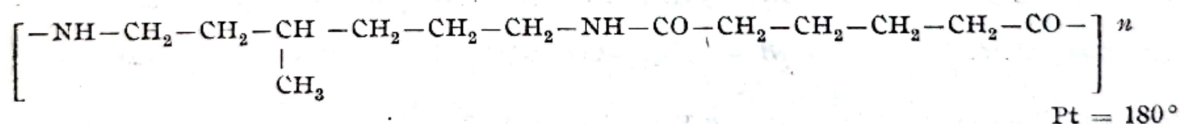
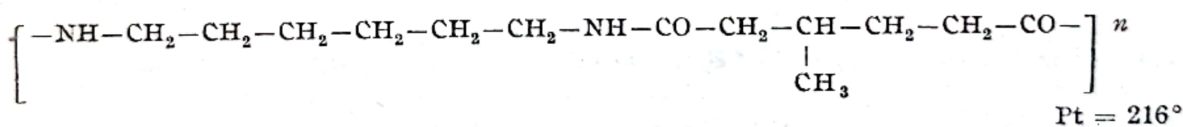
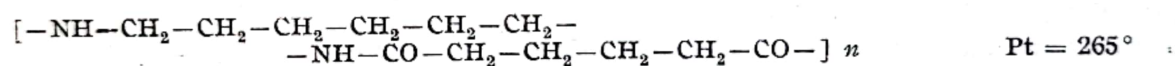


Fig. 14. Variația temperaturii de topire la câteva macromolecule liniare funcție de numărul de atomi ai monomerului :

1 - poliuree; 2 - poliamide pare;
3 - poliamide impare; 4 - poli-
metilen; 5 - poliester alifatic.

Depărtarea lanțurilor macromoleculare prin substituția atomilor de hidrogen cu radicali alchilici pe grupările $-\text{CH}_2-$ slăbește legăturile de hidrogen și scade punctul de topire; dar efectul este mult mai puțin important decât în cazul precedent:



Se pot face numeroase observații analoge referitor la influența constituției macromoleculare asupra temperaturii de topire. Cu excepția cazului particular al poliamidelor, nu a fost încă posibil să se dea reguli suficient de precise. Deseori, indicațiile calitative au fost numai schițate.

Deși cu aproximație, este posibil totuși să se considere că temperatura de topire poate da o primă indicație asupra coeziunii substanței macromoleculare în stare solidă și că ea poate permite orientarea cercetărilor pentru sinteza materialelor textile. În general, cu excepția unor aplicații particulare, compușii macromoleculari liniari apti pentru obținerea de fibre textile au o temperatură de topire mai mare de 150°C . Pentru fibrele sintetice ce urmează să fie filate din topitură, trebuie totuși ca temperatura de topire să nu depășească în general 300°C pentru evitarea efectelor de descompunere termică ce prejudiciază calitățile textile.

TABELA 15

Temperatura de topire a câtorva polimeri liniari

Polimerii	Formula chimică	Temperatura de topire T_f °C.
Poli-etilene neramificate	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	140°
Poli-etilene ramificate	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	110–115°
Poli-propilene izotactice	$-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{H}}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{H}}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{H}}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{H}}{\text{C}}}-$	160–170°
Poli-buten	$-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-$	44°
Poli-anhidridă	$-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-\text{O}-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-\text{O}-$	300°
Poli-oxietilenă	$-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	60–70°
Poli-ester alifatic	$[-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_6-\text{CO}-]_n$	60°
Poli-ester aromatic	$-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-$	260°
Poli-ester aromatic	$-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-$	346°
Poli-amidă alifatică	$-\text{NH}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_4-\text{CO}-$	265°
Poli-amidă alifatică	$-\text{NH}-(\text{CH}_2)_{10}-\text{CO}-\text{NH}-(\text{CH}_2)_{10}-\text{CO}-$	185°
Poli-amidă aromatică	$-\text{NH}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-$	350°
Poli-uretan	$-\text{NH}-(\text{CH}_2)_4-\text{NH}-\text{CO}-\text{O}-(\text{CH}_2)_4-\text{O}-\text{CO}-$	215°
Poli-uree	$-\text{NH}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}-$	235–240°

INFLUENȚA REGULARITĂȚII STRUCTURALE

Rolul important al regularității lanțurilor macromoleculare și simetriei lor pentru stabilirea interacțiunilor moleculare a fost semnalată deja. Însă reacțiile de polimerizare conduc în general la macromoleculele de configurații neregulate. Nu numai că pot să se producă ramificații, dar

Înlănțuirea verigilor chimice se poate efectua cap la coadă, cap la cap sau coadă la coadă.

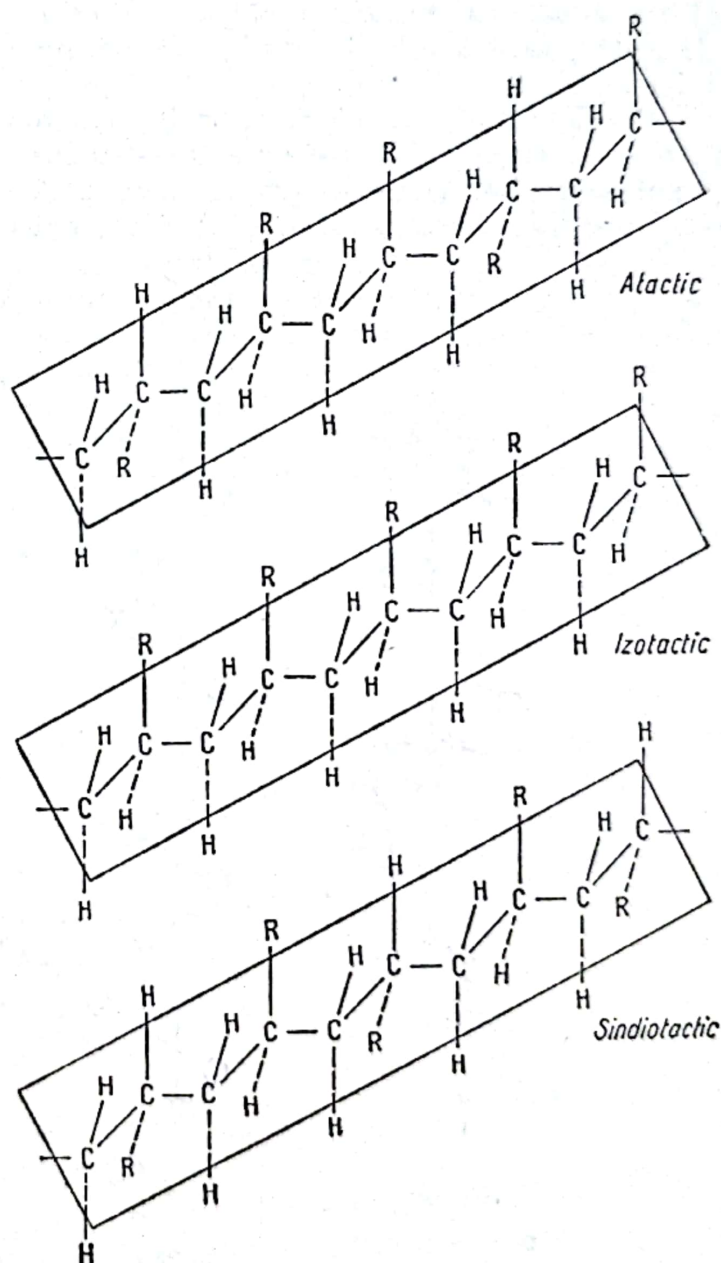
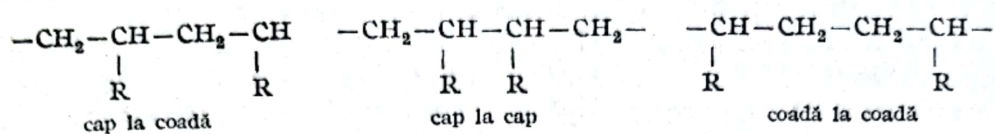


Fig. 15. Macromolecule stereoizomere (lanțuri etalate pe un plan).

În plus, dacă se consideră înlănțuirea cap la coadă, care este cea mai frecventă, monomerii pot să se unească unii cu alții după două aranjări spațiale diferite, ceea ce conduce la trei configurații sterice posibile.

Imaginându-se lanțul carbocatenar aranjat în zigzag, într-un plan, dacă grupele laterale $-R$ se găsesc dispuse la întâmplare de o parte și

alta a planului lanțului format din atomi de carbon, macromoleculele poartă denumirea de *atactice* (Natta). Acest tip de macromolecule se obțin cu catalizatorii de polimerizare întrebuințați curent. Dacă ne putem imagina de asemenea că grupele $-R$ sînt aranjate toate de aceeași parte a planului lanțului, macromoleculele se numesc *izotactice*, sau alternativ de o parte și alta a acestui plan, macromolecule *sindiotactice*. Aceste ultime două configurații se obțin în prezent ca urmare a lucrărilor prof. G. Natta, care a folosit catalizatori de tip ionic, mai precis catalizatori anionici.

Configurația atactică nu permite macromoleculelor de a se asambla în rețeaua cristalină decît dacă substituenții $-R$ sînt puțin voluminoși și pot să se înscrie într-o rețea vecină aceleia a polietenelor. Din contra, configurațiile izotactice și sindiotactice, datorită regularității lor structu-

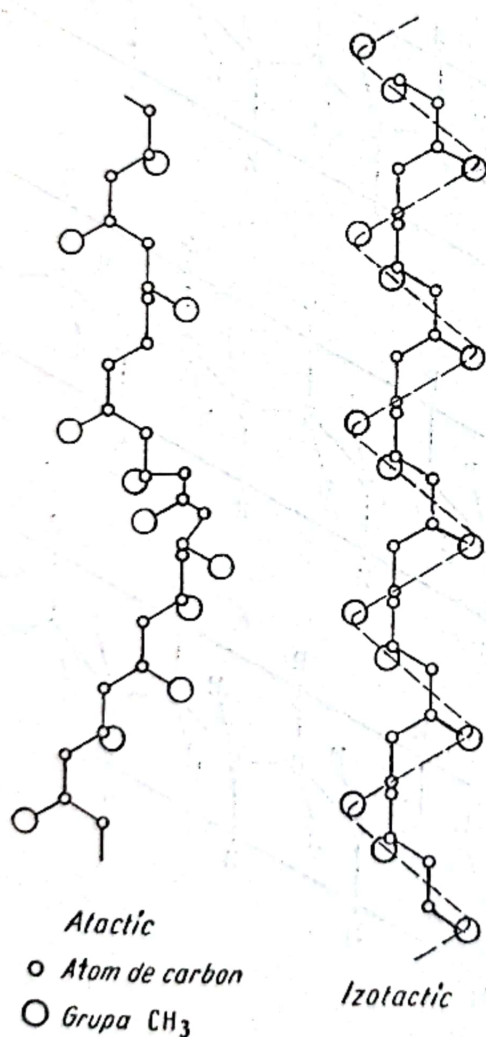


Fig. 16. Configurația spațială a polipropilenei.

rale, oferă mari posibilități de aranjare în rețea, chiar dacă grupările $-R$ au o puternică împiedicare sterică. Lanțurile macromoleculare sînt atunci răsucite în elice al cărei pas corespunde la 3 sau mai multe verigi chimice (fig. 16).

Aranjarea regulată a acestor elice permite să se obțină polimeri solizi de mare cristalinitate, în care interacțiunile laterale între lanțurile elicoidale pot să se stabilească cu maximum de eficacitate, dând o coeziune moleculară ridicată.

Descoperirea catalizei stereospecifice reprezintă un însemnat progres realizat în chimia macromoleculelor din ultimii ani. Ea permite să se obțină compuși macromoleculari cu excelente calități mecanice, susceptibili de a fi utilizați avantajos în industria maselor plastice, filmelor și fibrelor textile, cu condiția ca lanțurile macromoleculare să fie suficient de lungi.

În timp ce poliamidele, ca nailon sau rilsan, dau fibre de rezistență bună, dacă macromoleculele au o lungime de ordinul a 1000 Å, (ceea ce corespunde la o greutate moleculară de la 10 000 la 20 000), în cazul polipropilenelor izotactice este necesar să se atingă o lungime a lanțului de cel puțin două ori mai mare, adică o greutate moleculară superioară valorii de 30 000. Nu este o dificultate, pentru că, cu ajutorul catalizatorilor stereospecfici G. Natta, este posibil să se obțină macromolecule izotactice a căror greutate moleculară depășește 100 000.

Cataliza stereospecifică conduce de asemenea la macromolecule sterice alternativ atactice și izo- sau sindiotactice, sau încă la compuși izotactici în formă de elice, înfășurați într-un sens și apoi în altul, compuși întrebuințați deja atât în industria elastomerilor cât și în cea textilă (fig. 17).

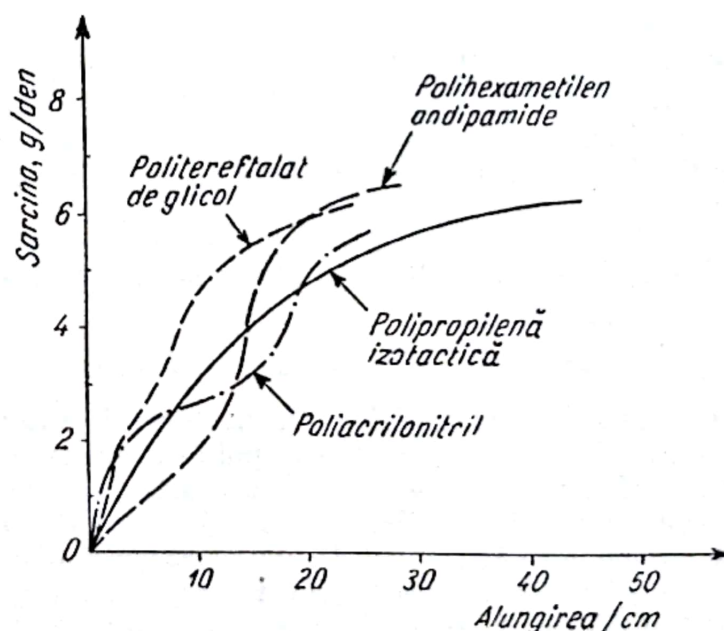


Fig. 17. Compararea curbelor de tracțiune a polipropilenei izotactice cu cea a diferiților polimeri textili.

Catalizatorii stereospecfici cei mai activi sînt de tip Ziegler, formați prin asocierea unui compus organometalic și a unei halogenuri a unui metal de tranziție, dînd rețele cristaline complexe și acționînd drept catalizatori anionici. Catalizatorii organometalici utilizați sînt derivați alchi-

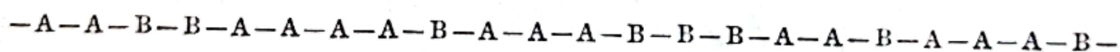
lici ai litiului, zincului, beriliului sau aluminiului, metale cu raze ionice mici, ce dau naștere local la câmpuri electrice intense. Halogenurile metalice cele mai active sînt clorurile de titan, vanadiu sau crom. Pentru a da un randament ridicat în macromolecule izotactice, acestea trebuie să corespundă valențelor inferioare ale metalului (TiCl_2 , TiCl_3 , VCl_3). Unul din cele mai bune cupluri este format prin asocierea trietilalumiului $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ și triclorurii de titan (TiCl_3). După Natta, activitatea catalitică stereospecifică este legată de formarea unui complex de coordonare cristalin, insolubil în mediul de reacție, și inițierea reacției de polimerizare se va face în mediu eterogen, pe cristalul complexat superficial. Pare că se pot obține macromolecule izotactice și cu unii catalizatori cationici rari, printr-o reacție de polimerizare în mediu omogen.

În domeniul textil, cataliza stereospecifică s-a aplicat la prepararea fibrelor izotactice de polipropilenă, al căror punct de topire este de $170-175^\circ$. Alte macromolecule izotactice au puncte de topire mult mai ridicate și ar putea conduce la fibre interesante, de exemplu, polistirenul ($T_m = 240^\circ$), poliparafuorostirenul ($T_m = 280^\circ$) sau poliortometilstirenul, care se topește la peste 300°C .

INFLUENȚA COPOLIMERIZĂRII

Copolimerizarea sau copolicondensarea sînt frecvent întrebuintate pentru a modifica proprietățile compuşilor macromoleculari. Este astfel posibil de a introduce în lanțul unei macromolecule liniare două sau mai multe verigi chimice diferite, în proporții variate, și de a obține o gamă întreagă de produse care să satisfacă cerințele cele mai diferite.

Cînd reacția de formare a copolimerilor se efectuează fără precauții deosebite, înlănțuirea monomerilor A și B se face la întîmplare, dînd naștere la un copolimer statistic:



Proprietățile copolimerilor statistici sînt, în general, intermediare între cele ale homopolimerilor care corespund la polimerizarea separată a monomerilor A și B. Astfel, policlorura de vinil are un punct de topire ridicat, se solvă în puțini solvenți accesibili industrial și are o mare insensibilitate la apă; în vreme ce poliacetatul de vinil se topește relativ jos, se solvă cu numeroși solvenți și are o oarecare sensibilitate față de apă. Temperatura de topire, solubilitatea, sensibilitatea la apă a copolimerilor policlorură-acetat de vinil se situează între aceea a policlorurii de vinil și poli-acetatului de vinil și depind de proporția celor doi monomeri combinați.

Repartiția la întîmplare a monomerilor într-un copolimer statistic introdus în macromoleculele unui element de desimetrie are drept urmare o slăbire a ansamblului interacțiunilor între lanțuri, adică a coeziunii moleculare. Dar pe de altă parte, temperatura de topire este scoborîtă și solubilitatea crescută.

Aceste considerații au fost folosite la obținerea unor varietăți de fibre textile sintetice. Nu numai că copolimerizarea permite să se obțină macromolecule având proprietăți chimice sau tinctoriale particulare, dar ea dă de asemenea, foarte adesea, posibilitatea de a realiza condițiile de filare mai ușoare decât pentru un homopolimer.

Astfel, policlorura de vinil este un homopolimer pentru care se pot prevedea calități textile bune, ca urmare a intensității interacțiunilor sale laterale macromoleculare, datorită atomilor de clor, și simetriei moleculare care permite să conducă, după filare și întindere, la o cristalinitate ridicată. Mai înainte ca industria franceză să-i fi găsit un solvent ieftin și cu recuperare ușoară (amestecul acetonă — sulfură de carbon), nu era posibil să se fileze decât din topitură. Dar această tehnică trebuia înlăturată, deoarece policlorura de vinil suferea în condițiile filării din topitură o descompunere slabă, totuși suficientă pentru o alterare a calităților textile. Copolimerizarea clorurii și acetatului de vinil au permis prepararea unui copolimer ușor filabil în soluție: *vinyon N.N.* Un rezultat analog s-a obținut copolimerizând clorura de vinil și clorura de viniliden (*saran*). Procedul utilizat în Germania care constă în a fixa clorul la policlorura de vinil pentru a realiza fibra *Pe — Ce* poate fi de asemenea comparat, într-o oarecare măsură, cu formarea unui copolimer cu clorură de vinil mai mult sau mai puțin clorurată.

Influența proporției și a naturii verigilor chimice monomere asupra proprietăților fizice și mecanice a fost studiată mai ales în cazul poliamidelor și poliesterilor. Punctul de topire al acestor copolimeri trece printr-un minimum pentru o oarecare proporție a celor doi monomeri, afară de cazul în care acestea au aceeași adipamidă și hexametilentereftalamidă (fig. 18).

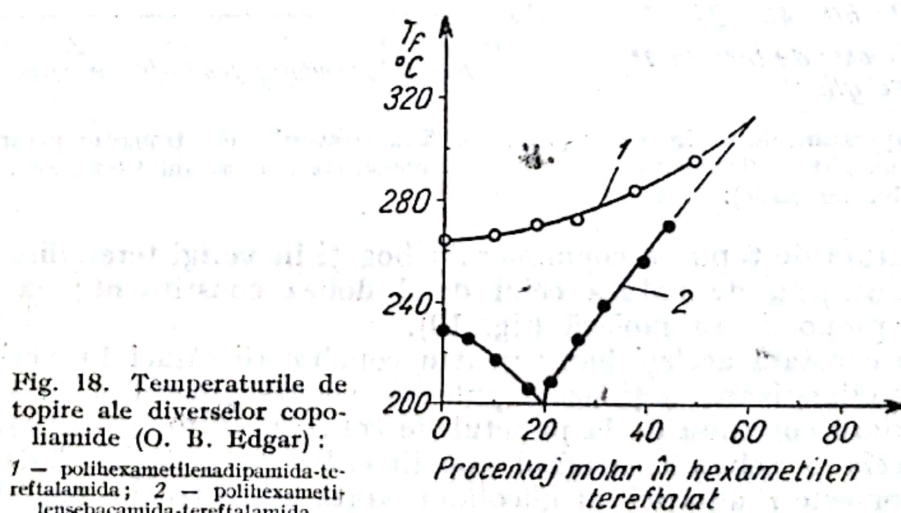


Fig. 18. Temperaturile de topire ale diverselor copoliamide (O. B. Edgar):
1 — polihexametilenadipamida-tereftalamida; 2 — polihexametilenadipamida-tereftalamida.

Se observă atunci un adevărat efect de izomorfism și punctul de topire al copolimerilor variază regulat de la punctul de topire al unuia din homopolimeri la acela al celuilalt.

Când are loc scăderea punctului de topire al copolimerului sub punctul de topire al homopolimerului ce se topește cel mai jos, se observă în același timp o creștere puternică a solubilității, o scădere a rezistenței

mecanice și apariția de proprietăți asemănătoare cauciucului. Uneori, chiar la un punct de topire minim, substanța se prezintă sub aspectul unei mase viscoase nefilabile.

Compararea curbelor variației punctelor de topire a copolimerilor tereftalatului și adipatului de glicol, pe de o parte, a tereftalatului și sebacatului de glicol, pe de altă parte, în funcție de compoziția molară, arată

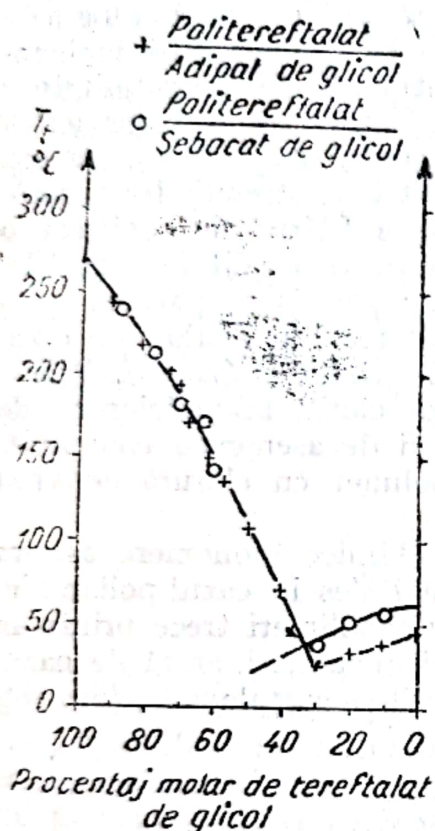


Fig. 19. Temperatura de topire a diversilor copoliesteri (influența acidului tereftalic).

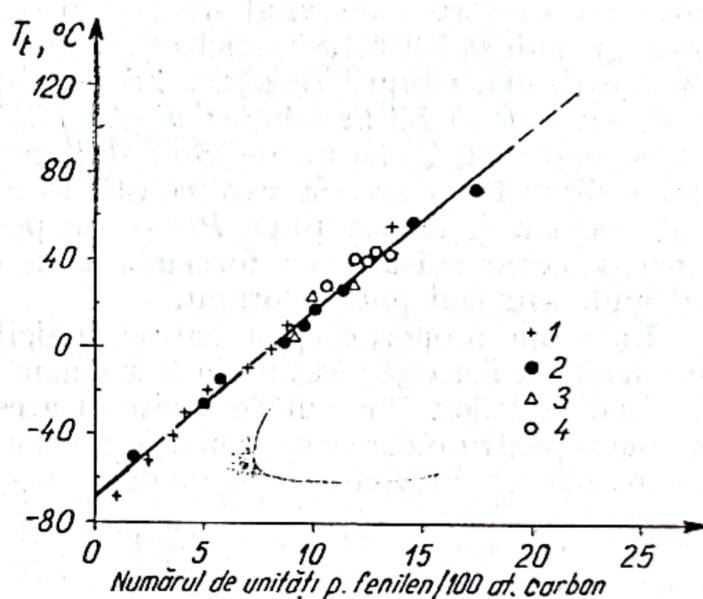


Fig. 20. Temperaturile de tranziție pentru diverși copoliesteri ai acidului tereftalic.

că temperatura de topire a copolimerilor bogați în verigi tereftalice nu este de loc influențată de natura celui de-al doilea constituent; ea depinde numai de proporția sa molară (fig. 19).

Nu se constată același lucru pentru copolimerii săraci în verigi tereftalice. Copolimerizarea acționează puternic asupra punctului de tranziție. Acesta variază continuu de la punctul de tranziție al unuia din homopolimeri la acela a celuilalt. Studiul copolimerilor polietilentereftalatului și al diversilor esteri alifatici ai glicolului arată că introducerea ciclurilor aromatice substituite în para, ridică considerabil punctul de tranziție. Temperatura de tranziție variază totuși liniar cu numărul ciclurilor pentru 100 de atomi de carbon alifatici în lanț (fig. 20).

Pentru o compoziție molară determinată, creșterea lungimii părții alifatică a lanțului scade punctul de tranziție. Aceste rezultate subliniază influența flexibilității lanțurilor macromoleculare asupra temperaturii de tranziție.

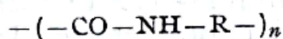
PARTEA A DOUA

FIBRE SINTETICE
ETEROCATENARE

Capitolul I

FIBRE POLIAMIDICE

Poliamidele [13] sînt substanțe macromoleculare ce conțin în lanțul principal o alternanță de grupe funcționale amidice între radicali organici $R=(CH_2)_n$:



Pentru firele sintetice sînt necesare poliamide liniare neramificate, care sînt și cele mai importante, $R=(CH_2)_n$, la care deosebim două tipuri structurale, și anume:

- 1) $-CO-NH-R-CO-NH-R'-CO-NH-R-CO-NH-$
- 2) $-NH-OC-R-CO-NH-R'-NH-CO-R-CO-NH-$

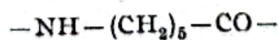
La primul tip, radicalul este cuprins între grupa $-CO-$, pe de o parte, și grupa $-NH-$, pe de altă parte; în vreme ce la cel de-al doilea, radicalul este cuprins între două grupe identice, fie $-CO-$, fie $-NH-$.

Aceste două tipuri structurale de poliamide corespund celor două tipuri de sinteză, provenind din autopolicondensarea ω -aminoacizilor sau prin policondensarea între diacizi și diamine.

În general, denumirea de poliamidă este sinonimă cu aceea de nailon —denumire care a fost dată primei poliamide industrializate în S.U.A., obținută din acid adipic și hexametildiamină, care nu mai este marcă de fabricație, ci s-a generalizat [14].

Literatura utilizează o nomenclatură sistematică, foarte comodă pentru prescurtări, aceea potrivit căreia poliamida este caracterizată printr-o cifră indicatoare a numărului de atomi de carbon ai aminoacidului sau prin două cifre indicatoare ale numărului de atomi de carbon ai diaminei și ia diacidului. Astfel întîlnim:

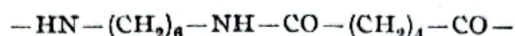
Poliamida 6 (nailon-6) = poliamida acidului ω -aminocapronic



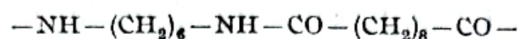
Poliamida 11 (nailon-11) = poliamida ω -aminoundecanoic



Poliamida 6,6 (nailon-6,6) = poliamida hexametilendiaminei cu acidul adipic



Poliamida 6,10 (nailon-6,10) = poliamida hexametilendiaminei cu acidul sebacic

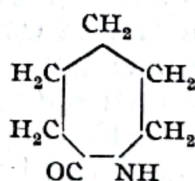


Această nomenclatură se aplică și copoliamidelor, în plus la acestea se indică în paranteze și proporția componentului. De exemplu, poliamida 6·6/6 (60:40), copoliamida nailonului-6·6 cu nailon-6 în proporție de 60:40.

Primele țări producătoare de fibre poliamidice pe scară industrială au fost S.U.A. (Concernul Du Pont) și Germania (fostul Concern. I. G. Farbenindustrie).

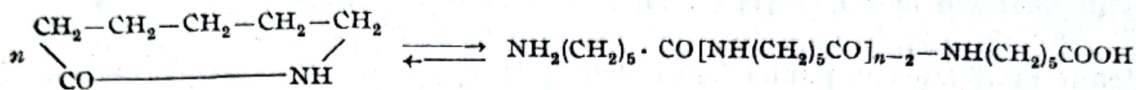
Du Pont fabrica în anul 1939 mătase poliamidică „nailon” în urma descoperirilor lui Carothers din anul 1935, prin policondensarea acidului adipic cu hexametilendiamina. În Germania, pe baza cercetărilor lui Schlack, încep la sfârșitul anului 1939 lucrările preliminare pentru fabricarea mătăsii poliamidice din caprolactamă. Inițial s-au obținut fire pentru perii „Perluran” și numai mici cantități de mătase (1940) perlon. În timpul celui de-al doilea război mondial intră în funcțiune în 1943 prima instalație industrială pentru mătasea perlon (la Leuna), apoi fabrica de la Schwarza. În 1945, producția încetează aproape complet, pentru ca la începutul anului 1946 să se treacă la producția normală. Apoi se creează noi unități pentru fibre perlon la Wolfen și Premnitz. În anii ce au urmat războiului s-au creat unități importante în U.R.S.S. (capronul), în R.S.C. (silonul) în R.P.U. (danulomul), în R.P.P. (steelonul), în Republica Socialistă România (relonul) etc.

Producția mondială de nailon, relon, capron, perlon, se dezvoltă cu pași repezi. La noi în țară, Uzina de la Săvinești produce fibre poliamidice relon obținute prin polimerizarea ε-caprolactamei.

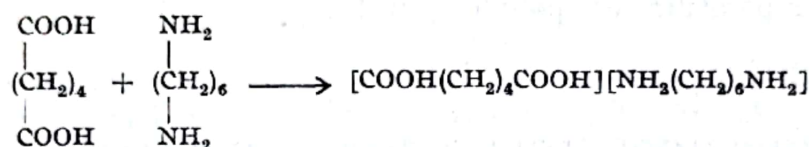


În general, când se urmărește obținerea fibrelor tip relon sau a celor de policondensare — tip nailon — toate fazele intermediare ale procesului se realizează la uzinele chimice. În general, fabricile de fibre sintetice capătă monomerul; lactama sau sarea AH (acid adipic plus hexametilendiamină) este transformată în polimer la fabricile de fibră sintetică, iar nu la fabricile chimice, deși procesul de polimerizare sau policondensare este tot un proces chimic ca și reacțiile de obținere a monomerului. În Republica Socialistă România, atât fabricarea monomerului cât și polimerizarea și filarea se fac la Uzinele de fire și fibre sintetice — Săvinești, regiunea Bacău.

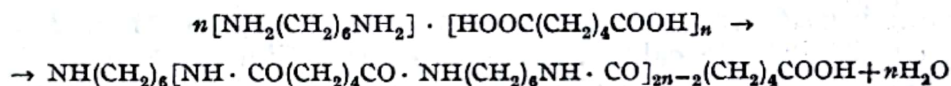
Schematic, procesul de polimerizare a caprolactamei poate fi reprezentat astfel:



În cazul nailonului, amestecul de acid adipic cu hexametildiamina, în cantități echimoleculare, formează așa-numita sare AH:



Procesul de policondensare a sării AH decurge după schema:



CONSIDERAȚII GENERALE

ASUPRA PROCESULUI DE POLIMERIZARE A ϵ -CAPROLACTAMEI

Caracterele specifice ale procesului de polimerizare a caprolactamei sînt o consecință directă a naturii ciclului caprolactamic și a poziției sale în seria omologă a amidelor ciclice.

O primă caracteristică a procesului este necesitatea unor inițiatori care să provoace ruperea legăturilor lactamice. Produsul intermediar rezultat duce în final, printr-o reacție exotermă [29 kcal/mol], la produsul macromolecular [15].

Procesul de polimerizare a caprolactamei poate fi realizat pe două căi: fie prin inițiere cu apă sau substanțe acide, acizi organici sau anorganici (H_3PO_4 , acidul benzoic, acidul adipic, acidul acetic etc.); aminoacizi ca acidul aminocapronic; săruri ale diacizilor cu diaminele, ca sarea AH etc.; fie prin inițierea cu substanțe bazice (metale alcaline, hidroxizi și carbonați alcalini). Cele două tipuri de polimerizare diferă între ele prin aspectul lor cinetic și prin mecanismul de reacție.

O a doua caracteristică a polimerizării caprolactamei o constituie faptul că este un proces de echilibru; raportul între componentele echilibrului chimic, monomer și polimer este determinat de poziția intermediară pe care caprolactama o ocupă în seria omologă a amidelor ciclice.

Inițiatorii folosiți în practica industrială uzuală sînt apa, acidul aminocapronic și sarea AH (acid adipic + hexametildiamină). Ei se încadrează în categoria substanțelor care pot scinda legătura amidică a ciclului lactamic, cu formarea unui produs intermediar aciclic capabil de polimerizare liniară ulterioară.

Stabilizatorii sînt substanțe cu grupe funcționale capabile să reacționeze numai cu una din grupele funcționale terminale ale polimerului, blocînd și împiedicînd astfel creșterea macromoleculei în direcția respectivă.

Stabilizarea se face cu acizi organici (acetic, benzoic, adipic, salicilic, stearic etc.) sau anorganici (clorhidric, fosforic) care pot reacționa cu grupa aminică. De asemenea, aminele, soda caustică, clorhidrații aminoacizilor etc. pot bloca grupa carboxilică. În practică s-au impus mai ales ca stabilizatori acidul acetic și acidul adipic. Ultimul are avantajul de a nu fi volatil la temperatura de polimerizare.

TEHNOLOGIA POLIMERIZĂRII ϵ -CAPROLACTAMEI

Polimerizarea caprolactamei constituie o operație extrem de delicată, obținerea unei fibre de calitate corespunzătoare fiind determinată de calitatea polimerului obținut. Utilizări diferite ale polimerului (fibre pentru mătase, fibre scurte, înlocuitoare de bumbac sau lînă, corzi etc.) impun o diferențiere fină în proprietățile acestuia, la care se poate ajunge numai printr-o reglare minuțioasă a condițiilor de fabricare. Reproducibilitatea calității fibrelor, respectiv a polimerului, depinde de respectarea tehnologiei de polimerizare în cele mai mici detalii.

Condițiile esențiale pentru obținerea unui polimer de calitate corespunzătoare constau în: calitatea materiei prime (monomer), adaosuri de polimerizare, executarea polimerizării într-un mediu inert de puritate avansată și respectarea strictă a parametrilor tehnologici: temperatură, presiune, timp, procent de inițiator și stabilizator.

1. PURITATEA MATERIEI PRIME

Aceasta este absolut necesară pentru a evita pătrunderea în mediul de polimerizare a unor substanțe străine care ar dăuna calității polimerului sau, în cazul impurităților mecanice, ar înfunda filierele, provocînd dereglări în funcționarea instalației. Influența negativă a impurităților, în special de natură organică, asupra polimerului se poate manifesta fie printr-o colorare a acestuia, de la galben pal la brun (datorită unor procese de oxidare sau descompunere), fie printr-un efect de inhibare sau întrerupere a creșterii lanțurilor (stabilizare necontrolabilă), în timpul polimerizării, ducînd la polimeri cu greutatea moleculară redusă.

Efectul de stabilizare necontrolabilă pe care îl pot avea impuritățile din monomer impune ca la intrarea în fabricație a unui nou lot de caprolactamă să se facă încercarea experimentală pentru a verifica procentul de stabilizator necesar care trebuie adăugat pentru a se obține greutatea moleculară dorită.

Pentru menținerea caprolactamei în stare curată sînt foarte importante și condițiile de depozitare și de manipulare a ei. Adăosurile de inițiatori, stabilizatori și alte ingrediente trebuie să fie substanțe chimice pure. Apa întrebuintată ca solvent și inițiator trebuie să fie total lipsită de substanțe anorganice, impurități mecanice etc.; se folosește în mod curent apă distilată sau deionizată.

2. MEDIUL INERT

Atît caprolactama topită sau în soluție apoasă care se introduce la polimerizare, cît mai ales topitura în curs de polimerizare trebuie să fie menținute în absența contactului cu oxigenul atmosferic, în mediu de gaz inert (azot sau bioxid de carbon). Oxigenul poate acționa asupra caprolactamei topite sau în soluție (la cald), provocînd colorări mai mult sau mai puțin accentuate, care au repercusiuni asupra culorii și calității polimerului. Esențială este mai ales absența cît mai completă a oxigenului în mediul de polimerizare, pentru a se evita colorarea polimerului prin oxidări și descompuneri și formarea de macromolecule reticulare, solide, la temperatura de polimerizare, care ar înfunda capul de extrudare [5].

Conținutul maxim de oxigen admisibil în gazul inert este de 0,003%. Atingerea acestui grad avansat de puritate se realizează prin trecerea azotului tehnic, care conține 1—5% oxigen, peste șpan de cupru la 480—530°C, reținîndu-se oxigenul sub formă de oxid de cupru. Oxidul de cupru poate fi regenerat la cupru metalic prin tratarea cu un curent de hidrogen. După un alt procedeu, oxigenul din azotul impur se combină catalitic cu hidrogenul adăugat în mod special, trecînd gazele peste catalizator de platină la 180°C sau nichel la 350°C.

Gradul de puritate al azotului trebuie să fie cu atît mai avansat cu cît se folosesc temperaturi de polimerizare mai ridicate, care favorizează procesele de oxidare și de reticulare a polimerului prin oxigen. Puritatea azotului se controlează prin trecerea peste fosfor alb în apă, într-un flacon care se montează pe conducta de intrare a azotului în instalație; formarea cetii de acid fosforic deasupra apei și în tubul de ieșire indică prezența oxigenului peste limita admisă (0,003%).

3. TEMPERATURA DE POLIMERIZARE

Temperatura de polimerizare trebuie menținută constantă tot timpul procesului, deoarece determină atît valorile de echilibru ale greutateii moleculare, raportul polimer-monomer, cît și viteza de reacție corespunzătoare, asigurînd deci omogenitatea polimerului obținut. Nu se admit variații de temperatură în limite mai largi de 1°C. Controlul și reglarea automată a temperaturii sînt necesare în cît mai multe puncte ale spațiului de polimerizare. În practica uzuală se lucrează la temperatura de polimerizare de 250—260°C.

4. ÎNCĂLZIREA INSTALAȚIEI DE POLIMERIZARE

Aceasta se face fie prin intermediul unui agent de încălzire lichid sau gazos, care circulă prin manta, fie electric, prin inducție. Încălzirea electrică obișnuită, prin rezistență, este în general puțin utilizată, deoarece nu asigură o uniformitate satisfăcătoare a încălzirii pe pereții reactorului, topitura avînd o temperatură mai ridicată decît cea de regim. Încălzirea prin inducție dă rezultate mai bune. Ca agenți de încălzire se folosesc de obicei dinilul, amestec de 73,5%, difenil oxid și 26,5% difenil, cu punct de topire de 258°C, sau vapori de apă sub presiune. Încălzirea cu dinil este însă cea mai adecvată și mai răspîndită, avînd avantajul că, datorită punctului de fierbere situat în domeniul temperaturilor de polimerizare obișnuite, încălzirea se poate face la presiunea atmosferică. Asupra instalației de încălzire cu dinil se va reveni.

5. PROCEDEE DE POLIMERIZARE A ϵ -CAPROLACTAMEI

Principala diferență între procedeele de polimerizare a caprolactamei constă în funcționarea continuă sau discontinuă a acestora. Din acest punct de vedere, caracterizarea se poate referi numai la polimerizarea propriu-zisă sau se poate extinde la întregul proces de obținere a fibrei.

În general, pentru obținerea fibrelor de policaprolactamă, atît prin procedeul continuu cît și prin cel discontinuu de polimerizare, polimerul se extrude din reactor sub formă de bandă sau coardă, care se taie apoi în granule; monomerul nereacționat se extrage cu apă, iar granulele extra-se se usucă și se retopesc pentru filare. Apare deci o discontinuitate prin întreruperea procesului pentru extracția granulelor, operația fiind discontinuă. O continuitate deplină a tehnologiei (filarea directă din reactorul de polimerizare continuă a polimerului) este posibilă numai în cazul în care extracția nu este necesară, fie atunci cînd fracțiunea nepolimeră este redusă la minimum prin procedee speciale aplicate în cursul polimerizării (demonomerizare în vid), fie cînd scopul este obținerea fibrelor scurte și groase.

Exceptînd necesitatea aplicării extracției, prin întreruperea procesului, obținerea polimerului sub formă de granule în primul stadiu apare avantajoasă datorită posibilităților de formare a unui stoc-tampon de alimentare a filării, precum și datorită posibilităților de omogenizare a șarjelor din granule cu calități foarte apropiate. În ceea ce privește polimerizarea propriu-zisă, procedeele continue sînt mai avantajoase.

Procedeul discontinuu aplicat la polimerizarea caprolactamei constă în polimerizarea în autoclavă pe șarje. La sfîrșitul fiecărei șarje, polimerul topit se extrude pe la baza autoclavei, sub formă de bandă sau coardă. Procedeul discontinuu oferă avantajul de a se putea întrerupe imediat fabricația în cazul unor defecțiuni, fără a compromite o cantitate de produs mai mare decît șarja respectivă.

Procedeul continuu elaborat mai recent (1951—1952) folosește ca aparatură coloanele de polimerizare prin care se trece topitura de caprolactamă cu inițiatori și stabilizatori de polimerizare, cu o viteză calculată astfel încât să asigure timpul de contact necesar, extruderea topiturii de polimer făcându-se continuu pe la baza reactorului [14].

Presiunea de regim constituie un al doilea criteriu de diferențiere între procedeele de polimerizare.

Polimerizarea caprolactamei se poate realiza atât sub presiune (10—25 at.) cât și la presiune atmosferică. Prin aceasta, obținerea policaprolactamei se deosebește de cea a nailonului-6.6, care nu este posibilă la presiunea atmosferică. La temperatura de polimerizare, monomerul (sarea AH) se găsește parțial disociat în componente: acid adipic și hexametilendiamină. Datorită volatilității hexametilendiaminei, în cazul procedurii fără presiune, aceasta se poate pierde parțial din mediul de reacție, rămânând astfel un exces de acid adipic, care are rolul de stabilizator și determină formarea de macromolecule cu grad prea mic și necontrolabil de polimerizare. Prin procedeul la presiunea atmosferică din diacizi și diamine se pot obține poliamide atunci când punctul de topire mai scăzut al polimerului permite folosirea unor temperaturi de polimerizare mai mici decât temperaturile de descompunere ale sării monomere, cum ar fi la poliamida din acid sebacic și hexametilendiamină [16].

La polimerizarea discontinuă a caprolactamei sub presiune se folosește în special ca inițiator apa în procent de 5—25% (în procedeul discontinuu, soluția apoasă de caprolactamă are concentrația de 75—95%). Pentru menținerea constantă a presiunii, vaporii de apă se îndepărtează treptat din mediul de reacție, făcându-se final evacuarea lor completă la presiunea atmosferică sau chiar sub presiune redusă, pentru a evita fenomenele de hidroliză și a obține un polimer cu greutate moleculară suficient de ridicată.

În cazul procedurilor în care se lucrează la presiunea atmosferică, inițierea numai cu apă este mai puțin recomandabilă, apa eliminându-se prea repede din mediul de reacție, datorită volatilității ei.

În acest caz este bine să se folosească inițiatori nevolatili, ca acidul aminocapronic sau sarea AH. Ambele substanțe sînt insolubile în caprolactama topită și utilizarea lor sub formă de suspensie în topitura de caprolactamă nu este practică, deoarece nu se poate realiza o omogenizare bună, respectiv o polimerizare uniformă (raportul molar inițiator/monomer nu este același în toate punctele amestecului de reacție); în jurul particulelor de inițiator se pot forma granule de polimer cu greutate moleculară ridicată, care sînt infuzibile la temperatura de polimerizare și înfundă duzele la filare. Din această cauză, la polimerizarea la presiunea atmosferică, inițiatorii se introduc sub formă de soluție apoasă miscibilă cu monomerul topit. Acțiunea lor de inițiere este astfel mărită prin prezența apei.

Stabilizarea se face, în general, în ambele procedee cu acid acetic solubil în caprolactama topită.

În practica actuală se cunosc patru tipuri de procedee industriale de polimerizare a caprolactamei:

- 1) polimerizarea continuă sub presiune;

- 2) polimerizarea discontinuă sub presiune;
- 3) polimerizarea continuă la presiune atmosferică (procedeul VK, după inițialele cuvintelor germane ce caracterizează procedeul — Vereinfacht Kontinuerlich, care înseamnă „simplificat continuu” [17];
- 4) polimerizarea discontinuă la presiune atmosferică.

Polimerizarea discontinuă sub presiune în autoclave este cel mai vechi procedeu aplicat pe scară industrială; varianta discontinuă la presiune atmosferică este, în general, rar utilizată industrial și numai în cazurile când nu este disponibilă o aparatură adecvată pentru lucrul la presiune; este mai puțin avantajoasă decât polimerizarea sub presiune, deoarece necesită durate de reacție mai lungi și folosirea de inițiatori nevolatili (acidaminocapronic sau sarea AH), mai puțin rentabili decât apa.

Polimerizarea continuă la presiune atmosferică, procedeu elaborat în anul 1951, denumit și procedeul VK, oferă față de polimerizarea discontinuă sub presiune avantajul unei aparaturi mai simplificate, al unei productivități mai mari și al uniformității calității polimerului pe perioade lungi de funcționare.

PROPRIETĂȚILE ϵ -CAPROLACTAMEI

Materia primă pentru secția de polimerizare o constituie caprolactama monomer, cu caracteristicile din tabela 16.

TABELA 16

Caracteristicile ϵ - caprolactamei monomer

Aspect exterior	cristale albe
Densitate — solid —	1,08 la 20°C
Punct de solidificare	min. 68°C
Punct de fierbere	262,5°C/760 mm Hg
Căldura de topire	28,8 kcal/kg
Căldura de vaporizare	100,8 kcal/kg — 265,4° —
Căldura specifică pentru	
caprolactamă	solidă topită 0,42 k cal/kg °C (75—83°) 0,77 kcal/kg °C
Umiditate	max. 0,15%
Indicele de permanganat	min. 200 sec.
Baze volatile	max. 0,5 ml n/10 HCl 1 la 20 g sau calculat ca NH ₃ max. 0,0045%
Conținutul în fier	max. 0,001%
Conținutul în oxime	max. 0,005%
Solubilitatea	ușor solubil în apă, alcool, eter, benzen
Solubilitatea în apă	la 20°C 85% caprolactamă la 62°C 98,58% caprolactamă

Aspectul unei soluții apoase	complet limpede; la diluare nu se produce tulburare. Transparența unei soluții de 20% constituie o condiție absolută
pH-ul soluției apoase (20%)	6,5—7
Proba de culoare	soluția de 50% caprolactamă va fi mai colorată decât o soluție apoasă de metiloranj —0,005%

ϵ -aminocaprolactama necesară pentru producerea granulelor relon se livrează în mod normal în vase corespunzătoare (de exemplu, butoaie de aluminiu), conținând 30—35 kg lactamă.

1) *Polimerizarea continuă sub presiune, cu fază de demonomerizare în vid și fază de egalizare.* Caracteristica procedurii folosit este faptul că polimerul se obține în 3 trepte, și anume:

- treapta de polimerizare sub presiune (256°C, 25 at, 18 ore), în care se obține un polimer cu un conținut în extract de 10—11%;
- treapta de demonomerizare sub vid (256°C, 2—4 mm Hg presiune reziduală, 2 ore), în care are loc eliminarea totală a apei care a servit ca inițiator și eliminarea monomerului;

- treapta de egalizare (256°C, 5 ore), în cursul căreia are loc omogenizarea polimerului din punct de vedere fizic și al gradului de polimerizare.

Final, se obține un polimer cu un conținut de la 1,5—2% până la 2—4% extract, care se reduce după extracția cu apă la 0,7%. Granulele extrase și uscate conțin 0,06—0,14% umiditate și pot avea viscozități relative (în H_2SO_4), cu valori cuprinse între 2,1—2,8 P.

Procedul poate fi aplicat și fără faza de demonomerizare, polimerizarea sub presiune fiind urmată numai de o perioadă de menținere la presiune atmosferică, pentru omogenizare.

Inițierea polimerizării se face prin adaos de apă (0,3—0,4%), iar ca stabilizator se folosește acidul acetic (0,1—0,2%).

Încălzirea instalației se face cu dinil (încălzit prin inducție), care se folosește sub formă lichidă pentru circuitul de caprolactamă și sub formă de vaporii pentru circuitul de polimer.

În figura 21 se poate urmări schema instalației [18].

Părțile componente ale instalației și fazele procesului sînt:

a) *Dispozitivul de încărcare a lactamei*, care este format dintr-un concasor-zdrobitor de lactamă 1, din hota și ventilatorul de aspirație. Concasorul cu cilindri mărunțește lactama cu ajutorul cilindrului rotativ de concasare. Dedesubtul lui, o conductă telescopică asigură racordul cu gura de alimentare a topitorului 2. Hota de aspirație deasupra concasorului pe pîlnia de încărcare este prevăzută cu uși rabatabile, care împiedică introducerea în sală a prafului de lactamă ce se formează la încărcare și concasare. Exhaustorul aspiră în timpul alimentării praful de lactamă format precum și eventualii vaporii care se ridică din topitor și îi refulează printr-o conductă de evacuare în atmosferă.

b) *Topitorul de lactamă 2* este un rezervor orizontal cu manta de încălzire, prevăzut cu un vizor. Încărcarea lactamei poate să se facă la alegere,

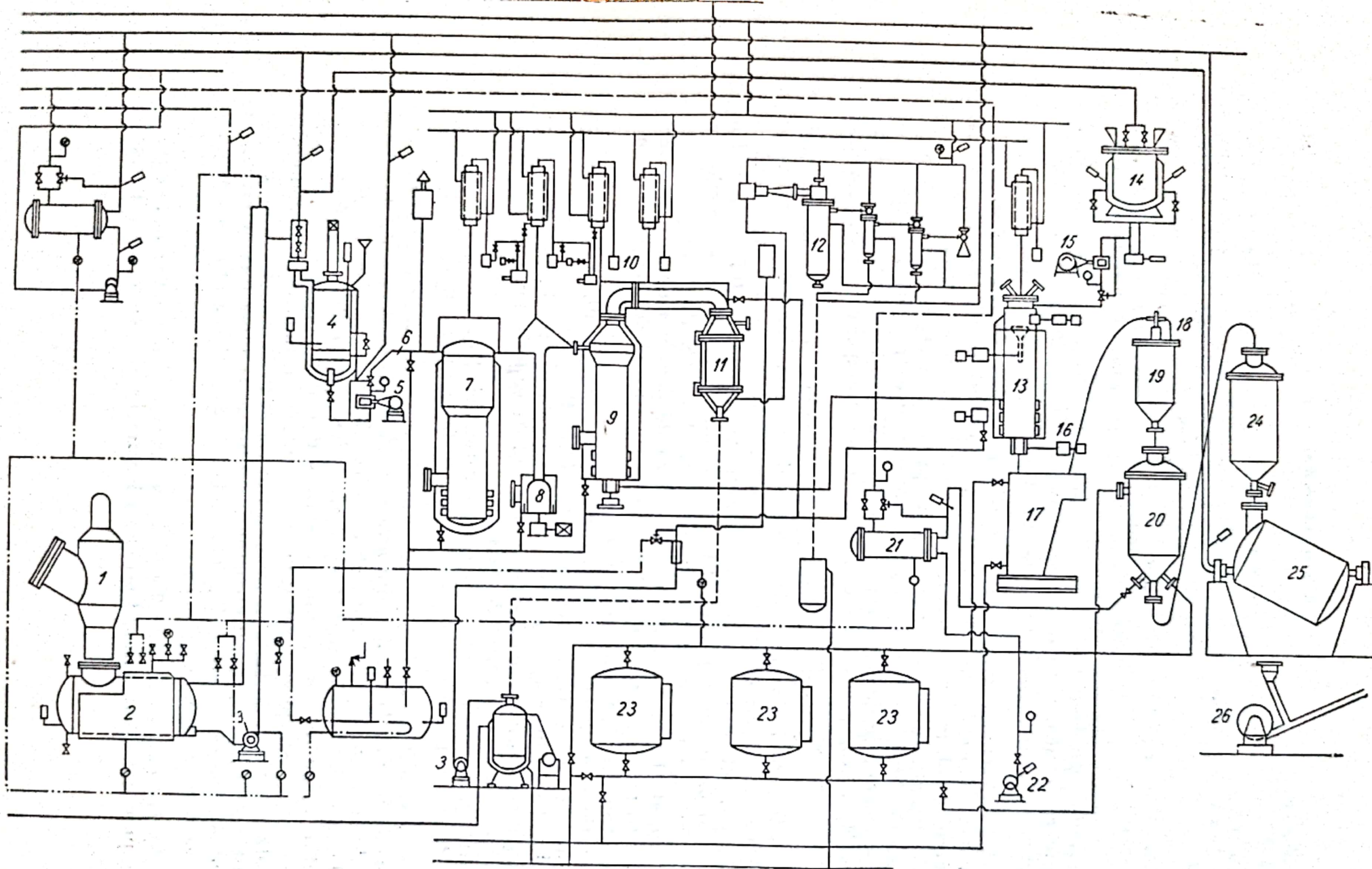


Fig. 21. Schema instalației de polimerizare continuă sub presiune cu fază de vid și egalizare:

1 — pîlnia de alimentare; 2 — topitor de lactamă; 3 — pompă; 4 — amestecător, omogenizator; 5 — pompă de presiune; 6 — conductă; 7 — reactor de polimerizare; 8 — pompă de cerentă; 9 — reactor de demonomerizare; 10 — conductă; 11 — condensator; 12 — ejector cu abur; 13 — reactor de egalizare; 14 — vas de reacție; 15 — pompă de presiune; 16 — cap de extrudare; 17 — baie de solidificare; 18 — dispozitiv de tăiat granule; 19 — colector de granule; 20 — extractor de monomer; 21 — preîncălzitor; 22 — pompă; 23 — rezervoare de granule; 24 — rezervorul de scurgere a apei; 25 — uscătorul de granule; 26 — suflante.

fie printr-o gură de alimentare pentru lactamă-solzi, care se închide cu un capac basculant, fie *printr-un ştuţ de alimentare pentru lactama topită*, după cum e vorba de alimentarea discontinuă a topitorului cu lactamă în formă de solzi, sau normal, când lactama pură distilată obţinută în stare lichidă din instalaţia de lactamă este alimentată printr-o conductă de refulare încălzită cu aburi prin ştuţul de alimentare. Lactama topită iese din topitor printr-o sită mobilă.

c) *Transportul lactamei*. Pentru transportul topiturii de lactamă de la topitor spre cele două amestecătoare 4 este prevăzută o conductă de refulare încălzită cu abur. Refularea propriu-zisă a topiturii se face de o pompă centrifugală 3, cu un debit de 3 m³/oră la 30 mm H₂O. În conductă, sub pompa centrifugală, este montat un filtru pentru lactamă, care filtrează impurităţile care eventual ar fi trecut prin sită din topitor. Filtrarea se face întâi prin saci de filtrare confecţionaţi din ţesătură de bumbac, iar apoi prin discuri de filtrare cu site încălzite cu abur.

d) *Amestecătoarele de lactamă 4* sînt două rezervoare verticale, încălzite cu apă caldă. Pe capacul superior al amestecătorului este fixat cu flanşă un agitator, pe a cărui ax sînt sudate paletetele de agitare. Există de asemenea o gură cu închidere cu capac rabatabil, pentru adaos de catalizatori, stabilizatori şi luarea probelor. Nivelul lichidului se măsoară pneumatic cu un manometru diferenţial. Azotul introdus drept gaz inert în amestecătoare, printr-un dispozitiv de dozare şi o închidere hidraulică, serveşte şi pentru măsurarea nivelului lichidului.

e) *Pompa de refulare a lactamei*. Prin filtre de lactamă 6 montate pe gura de evacuare a amestecătorului, lactama topită este alimentată spre pompa de refulare a lactamei 5, care produce presiunea necesară pentru polimerizare. Conductele de alimentare, armăturile, filtrele intermediare, precum şi ventilele de aspiraţie şi refulare, inclusiv cilindrul pompei, sînt prevăzute cu mantale de încălzire pentru abur de 0,5 at. Debitul pompei de refulare a lactamei este reglabil — prin reglarea cursei pistonului. Antrenarea pompei se face prin intermediul unui angrenaj reductor cu un motor cu polii reversibili, a cărui turaţie se comută uniform cu turaţia pompei de destindere, montată după coloana de polimerizare, şi prin aceasta menţine aproape constantă presiunea necesară.

O supapă cu diafragmă, cu arc, este racordată la pompa de refulare a lactamei şi permite ca excesul de lactamă refulată peste presiunea admisă să treacă de la pompă înapoi la ştuţul de aspiraţie.

În conducta de refulare spre coloana de polimerizare este montat un manometru construit din material rezistent la lactamă, prevăzut cu contacte-limită. Acesta serveşte pentru reglarea supapei de preaplin la presiunea necesară pentru polimerizare şi egalizează variaţiile inadmisibile de presiune prin intermediul dispozitivului de inversare a polilor motorului de antrenare a pompei de lactamă, care este comandat de contactele-limită. Deasupra supapei de preaplin, conducta, inclusiv ventilul de închidere, este prevăzut spre coloana de polimerizare, cu încălzire cu dinil lichid, după principiul termosifonului. Temperatura se poate regla în trepte între

120 și 240°C. Această măsură a fost luată pentru a putea topi în această conductă masa polimerizată în cazul unor eventuale întreruperi de funcționare a instalației.

f) *Faza de polimerizare sub presiune.* Cu ajutorul pompei de presiune cu piston 5, descrisă mai sus, se refulează, spre faza de polimerizare sub presiune, topitură de monomer, preparată cu catalizatori și stabilizatori, care iese din amestecătoarele de lactamă 4 prin filtrele 6. Topitura se va încălzi la temperatura de polimerizare pe un circuit de încălzire, montat în coloana de polimerizare 7, și se va polimeriza în timpul trecerii prin grupele de conducte ale acestei coloane.

Serpentina de preîncălzire, montată în instalația combinată de polimerizare, încălzește topitura monomeră refulată — la temperatura de polimerizare de 256°C. Partea propriu-zisă de polimerizare se compune din 4 sisteme tubulare în contracurent, cuplate în serie. În partea de sus, fiecare grupă de țevi este prevăzută cu un ventil de alimentare, și în partea de jos, cu un ventil de golire. Construcțiile speciale, montate în interiorul conductei interioare și în mantaua exterioară din fiecare grupă de coloane, servesc pentru uniformizarea curentului turbionar existent și au drept scop uniformizarea circulației topiturii în sistem. La un debit de 3000 kg/zi, timpul de ședere a topiturii în coloana de polimerizare sub presiune este de 18 ore. Întregul sistem este încălzit cu vaporii de dinil. Încălzirea dinilului lichid care se găsește în partea inferioară a mantalei de încălzire a coloanei de polimerizare se face cu ajutorul unor bobine de inducție montate deasupra mantalei de încălzire. Nivelul de dinil se poate constata la indicatorul de nivel cu comandă magnetică. La capătul ultimei grupe de conducte, reactorul sub presiune are sudată o placă de bază, pe care este montată o vană de închidere și o pompă cu roți dințate (70 cm³/rot). Cu ajutorul acestei pompe, topitura se destinde și se dozează pentru alimentarea coloanei de vid. Antrenarea pompei de destindere se face prin intermediul unui angrenaj de reglare cu motor cu poli reversibili. Comanda acestui motor se face în funcție de nivelul poliamidei din faza de vid, cu ajutorul unor știfturi de nivel.

g) *Faza de vid.* În faza de vid se separă din topitura lichidă de poliamidă, prin distilare în vid, fracțiunile volatile, în primul rând caprolactama monomeră și oligomerii. Sistemul de demonomerizare se compune dintr-un evaporator 9, cu peliculă sub vid, cu șnec de transport etanș la vid, montat în interior, un condensator sub vid 11, cu un sistem de recirculație încălzit, precum și din dispozitivul necesar pentru obținerea vidului.]

Evaporatorul cu peliculă sub vid este constituit dintr-un vas cilindric vertical, prevăzut cu o manta de încălzire cu dinil, încălzit prin inducție. Construcția acestuia s-a făcut ținându-se mai ales seama de proprietățile specifice ale topiturii de poliamidă. Distribuția omogenă a unei pelicule subțiri și evitarea intervalelor de ședere diferită a topiturii tratate se obțin cu ajutorul unui coș basculant, care prin intermediul unui excentric execută o mișcare în direcția verticală de circa 10 mm.

Nivelul topiturii de poliamidă în faza de vid se reglează printr-un dispozitiv electric de reglare a nivelului, care acționează asupra motorului cu poli reversibili al pompei de destindere.

Scoaterea topiturii se face cu ajutorul unei pompe elicoidale separate, acționată electric. Extractul evaporat, solubil în apă, trece printr-o conductă pentru monomer, încălzită cu dinil, în condensatorul de injecție 11, în care are loc condensarea fracțiunilor monomere și oligomere ale topiturii. În condensatorul de injecție se recirculă lactama, la care se adaugă circa 5% acid fosforic, pentru reducerea punctului de topire. Ca duză de injecție se întrebuintează o duză spirală de pulverizare. Printr-un schimbător de căldură se reglează lactama recirculată la o temperatură la care se obține o condensare mai avantajoasă. În sistemul de recirculație e montat și un filtru-luminare, prin care sînt reținute fracțiunile eliminate de dimeri și trimeri. În caz de nevoie, filtrul se poate curăți printr-o spălare cu recirculație. Condensatul rezultat se refulează cu ajutorul pompei centrifugale, în mod discontinuu, în instalația pentru producerea lactamei.

Vidul se obține cu ajutorul unei instalații speciale combinate, foarte adecvate pentru condițiile date de exploatare compusă dintr-o pompă de vid înaintat și un injector cu abur 12, cu trepte multiple, care asigură o presiune reziduală de maximum 2—4 mm Hg. Un ventil electromagnetic, care se închide automat în cazul întreruperii curentului, împiedică pătrunderea aerului în instalație în timpul cînd pompa de vid nu funcționează.

Faza de egalizare are loc într-un reactor de egalizare 13, prevăzut cu manta de încălzire. Topitura de poliamidă de la faza de vid este alimentată cu ajutorul pompei elicoidale de extracție și introdusă prin inelul de distribuție la faza de egalizare.

Topitura se colectează în partea inferioară, de unde este evacuată cu ajutorul unei pompe elicoidale. Alimentarea fazei de egalizare se comandă cu ajutorul unor știfturi de nivel, montate în interior, care palpează suprafața topiturii de poliamidă și care, prin intermediul motorului cu poli reversibili al pompei elicoidale de extracție, reglează debitul și la faza de vid.

Cînd acest dispozitiv de comandă se defectează, motorul de antrenare a pompei elicoidale de extracție se oprește și intră în funcțiune o sirenă. Pentru a putea controla spațiul interior, atît flanșele pentru trecerea știfturilor de nivel cît și vizorul și lampa de iluminat sînt montate pe capacul încălzit. Printr-o serpentină montată în interiorul capacului se trece azot preîncălzit la trecerile știfturilor de nivel. Pentru a evita depunerea vaporilor care se condensează, s-a prevăzut, lateral, la partea superioară a dispozitivului fazei de egalizare, o gură de ieșire încălzită pentru monomer.

Monomerul se încălzește prin intermediul unei conducte barometrice cu apă caldă. O alimentare continuă cu apă împiedică saturarea apei cu monomer. La fundul rezervorului fazei de egalizare este prevăzută pompa elicoidală de evacuare, care refulează topitura de poliamidă, prin conductă pentru polimer, spre capul de filare în bandă. Presetupa pompei elicoidale de extracție este răcită cu apă. Antrenarea se face de un motor trifazat, prin intermediul unui angrenaj de reglare.

h) *Instalația pentru mătarea și colorarea polimerului.* Aici, topitura de lactamă se amestecă cu adaosurile de mătare și colorare și se polimerizează discontinuu într-o autoclavă. În timpul operației de polimerizare, topitura este recirculată cu ajutorul unei pompe elicoidale. După terminarea polimerizării, cu ajutorul acestei pompe se extrude topitura printr-o filieră și se răcește într-o baie de filare, apoi se usucă, se taie într-un dispozitiv de tăiere și se colectează alternativ în două rezervoare. Granulele se alimentează în cantități dozate continuu la un șnec de topire. Acest șnec este fixat cu flanșă de un cap de amestecare, în care polimerul de mătare topit se amestecă cu polimerul principal într-un raport de amestecare reglabil cu precizie, cu ajutorul unui dispozitiv pentru amestecare intensă. Dozarea are loc cu ajutorul unui aparat vibrator de dozare, reglat prin comanda frecvenței oscilațiilor. Materialul dozat cade apoi în conducta de încărcare spre șnecul de topire a cărui presetupă și lagăre sînt răcite cu apă. Cilindrul de topire, al șnecului este încălzit electric. Șnecul se compune dintr-un cilindru de topire și o parte de refulare. În cilindrul de topire se suflă azot printr-un ventil de dozare, pentru a elimina aerul antrenat prin conducta de încărcare.

i) *Capul de amestecare* e încălzit cu vapori de dinil. Vaporii de dinil sînt necesari și pentru încălzirea conductei cu produs între melcul de extrudare și capul de amestecare. Nivelul dinilului lichid se controlează cu ajutorul unui indicator al nivelului minim. Cilindrul de amestecare din capul de amestecare refulează ambele topituri spre blocul duzelor.

Șnecul de amestecare se rotește în interiorul cilindrului de amestecare. În urma turbionării permanente a topiturii de poliamidă care circulă spre filare, refulată de cele două pompe de filare, se obține o amestecare omogenă.

Acționarea șnecului de amestecare se face cu ajutorul unui motor cu angrenaj. Presetupa este răcită cu apă. Pentru dozarea celor două topituri de poliamide sînt prevăzute două pompe de filare cu roți dințate, și anume una pentru polimerul principal care iese din faza de egalizare și una pentru topitura de adaos mată, respectiv colorată, care iese din șnecul de topire. Pompa pentru polimerul principal este prevăzută cu o vană rotativă de închidere, care permite înlocuirea pompei. Acționarea pompelor de filare se face cu ajutorul unui motor trifazat, prin intermediul unor angrenaje și al unor arbori pentru pompele de filare, prevăzuți cu cuplaje elastice.

Toate aparatele și conductele instalației de polimerizare se încălzesc cu dinil, acesta fiind încălzit electric cu ajutorul unor bobine de inducție. Căldura de evaporare a dinilului la punctul de fierbere normal este de 69 kcal/kg. Dinilul se întrebuințează pentru transmiterea căldurii atât în stare lichidă, cît și în formă de vapori.

După amestecarea granulelor în părțile necesare, în capul de amestecare loc tragerea în bandă prin capul de filare 6, încălzit electric. Banda trece în baia de apă 17, se solidifică și trece la mașina de tăiat 18, rezervorul de granule 19, extractorul 20, rezervorul de scurgere a apei 24 și uscătorul rotativ cu axă oblică 25, în care granulele se usucă pînă la umi-

ditatea finală de 0,06—0,1%. Extracția se face în trei etape, la circa 90°C, cu apă deionizată încălzită cu abur. Prima apă de extracție se folosește eventual pentru recuperarea caprolactamei, iar celelalte două se trimit la canal sau se reintroduc la extracția primară.

2) *Polimerizarea discontinuă sub presiune în autoclavă*

Procesul tehnologic de polimerizare cuprinde două faze:

- a) dizolvarea lactamei;
- b) polimerizarea ei.

a) *Dizolvarea lactamei.* Pentru ca lactama să poată fi introdusă în autoclavă, trebuie ca în prealabil să fie topită și dizolvată în puțină apă.

Aparatul de dizolvare este un vas emailat, cu agitator, prevăzut cu manta dublă, pentru încălzire cu aburi, și o serie de racorduri pentru gazul de protecție, dezaerare, introducerea apei, precum și o gură de vizitare cu garnitură de cauciuc (fig. 22).

Dimensionarea vaselor de dizolvare se face în așa fel încât să poată prelua un multiplu întreg de șarje ale autoclavei.

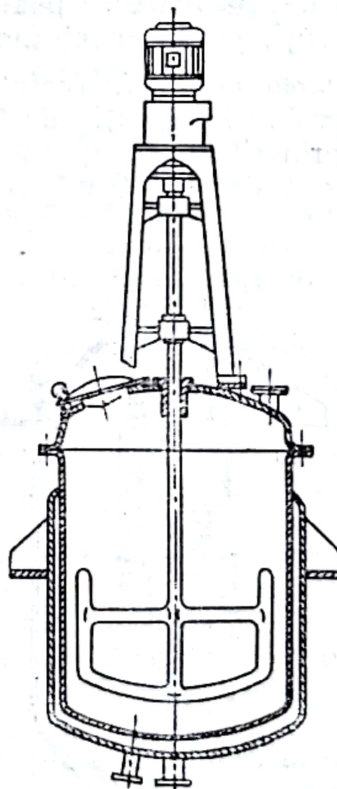


Fig. 22. Aparat de dizolvare pentru caprolactamă.

Înainte de umplerea aparatului, lactama se mai cântărește încă o dată precis. Imediat ce lactama necesară a fost introdusă, se adaugă prin racordul de apă circa 5 — 10% apă distilată, față de greutatea totală a lactamei, deci caprolactama se introduce în proces sub formă de soluție apoasă de concentrație 90 — 95%. Apoi se introduce un curent slab de azot sau bioxid de carbon, în scopul îndepărtării aerului, și se dă drumul

aburului pentru încălzirea mantalei vasului. După 15 min se închide ermetic gura de alimentare, și imediat ce se observă prin vizoare solvirea lactamei în urma încălzirii, se pornește agitatorul, lăsându-l să meargă circa 1 oră.

În scopul reglării viscozității necesare pentru filarea benzii, se adaugă o anumită cantitate de stabilizator (acid acetic, acid adipic, acid sebacic etc.).

Practic se utilizează $1/200 - 1/500$ moli acid acetic pentru 1 mol caprolactamă.

Stabilizatorul acționează ca un întrerupător al lanțului (regulator), ceea ce înseamnă că, în funcție de cantitatea adăugată, acidul reacționează cu grupa aminică formată în lanțul de molecule și împiedică în felul acesta formarea unor lanțuri prea lungi, ajungându-se la obținerea unui produs cu grad de polimerizare corespunzător.

Adăugarea stabilizatorului se face astfel: în momentul în care lactama este complet dizolvată, se deschide capacul de alimentare, se introduce cantitatea calculată de acid acetic glacial și se închide din nou capacul. Se amestecă în continuare încă 5 min, pentru a amesteca stabilizatorul cu lactama dizolvată și se oprește apoi agitatorul.

În aparatul de dizolvare se poate adăuga la cerere agent de matare (TiO_2) sau coloranți, pentru a obține fire colorate în masă.

b) *Polimerizarea lactamei.* Înainte de a se trece la umplerea autoclavei, se ia o probă din soluția de lactamă din aparatul de dizolvare și se controlează, prin titrare, conținutul de acid folosit ca stabilizator (este necesar un procent de 0,1–0,3% acid acetic față de lactamă).

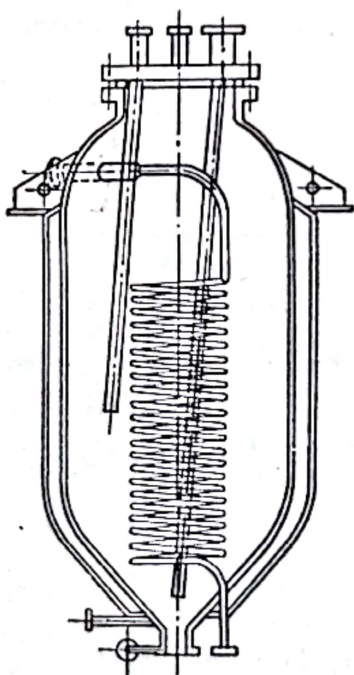


Fig. 23. Autoclavă.

Polimerizarea are loc în autoclave. Autoclava este un vas de presiune de 1,0 pînă la 6,0 m³ capacitate, confecționat din oțel V₄A. Pentru încălzire, autoclava (fig. 23) are o manta dublă sau o serpentină de încălzire în exterior. De asemenea, în interiorul ei se găsește o serpentină de încălzire.

La capac se află următoarele racorduri:

- a) gura de umplere;
- b) evacuarea aburului;
- c) racord pentru azot;
- d) racord pentru termometru;
- e) ventil pe fundul autoclavei pentru golire.

Raportul între înălțimea și diametrul autoclavei trebuie să fie astfel ales încât transportul de căldură de la suprafețele de încălzire la lactama dizolvată, respectiv la polimer, să fie cât mai intens.

Practica a arătat că un raport între înălțime și diametru de aproximativ 2:1 dă rezultatele cele mai bune, considerînd că autoclava se încarcă întotdeauna numai pînă la $3/4$ din volumul său.

Schema instalației de polimerizare a lactamei este reprezentată în figura 24 [18].

După ce lactama s-a dizolvat și este pregătită pentru umplerea în autoclavă 4, se deschide ventilul de aerisire și ventilul de fund al vasului de dizolvare 2. Se deschide apoi încet ventilul de încărcare al autoclavei, iar suprapresiunea din autoclavă, rămasă de la polimerizarea anterioară, se evacuează prin conducta de alimentare, filtrul de lactamă 3, prin aparatul de dizolvare plin și prin ventilul de aerisire.

Deasupra ventilului de alimentare al autoclavei se găsește un ventil pentru luare de probe, care se deschide pentru scurt timp, spre a stabili dacă lactama dizolvată a ajuns în autoclavă.

Imediat ce prin ventilul de luarea probei curge un curent uniform de lactamă dizolvată, el este închis și se deschide ventilul de alimentare al autoclavei, trecînd sub presiune conținutul de lactamă din aparatul de dizolvare în autoclavă.

Încărcarea unei șarje de 1 500 kg lactamă trebuie să fie terminată în 20—30 min, în caz contrar se înfundă fie filtrul de lactamă 3, fie conducta de alimentare sau ventilul.

Pentru filtrarea lactamei se folosesc două filtre-lumînare, prevăzute cu mantale încălzite cu abur.

Materialul filtrant este format din:

- țesătura de sîrmă V_4A , cu 64 ochiuri pe 1 cm^2 ;
- molton de bumbac sau celofibră;
- batist de bumbac sau celofibră;
- sită din sîrmă de nichel sau V_4A , cu 8 000 — 10 000 de ochiuri pe 1 cm^2 . Atît filtrul cît și conductele pînă la autoclavă sînt încălzite cu abur.

După terminarea umplerii și închiderea ventilului de alimentare a autoclavei, se trece la încălzirea ei cu dinil, atît timp pînă ce în interior se atinge temperatura de circa 220°C . Din acest moment se reglează încălzirea autoclavei la o temperatură ceva mai redusă; de asemenea se reglează și încălzirea de la partea inferioară de evacuare, astfel încît temperatura să nu depășească $250\text{—}260^\circ\text{C}$.

În acest timp, presiunea în autoclavă crește. Imediat ce s-a ajuns la 15 at se începe cu evacuarea aburului, în așa fel încît presiunea să fie menținută la 10—12 at.

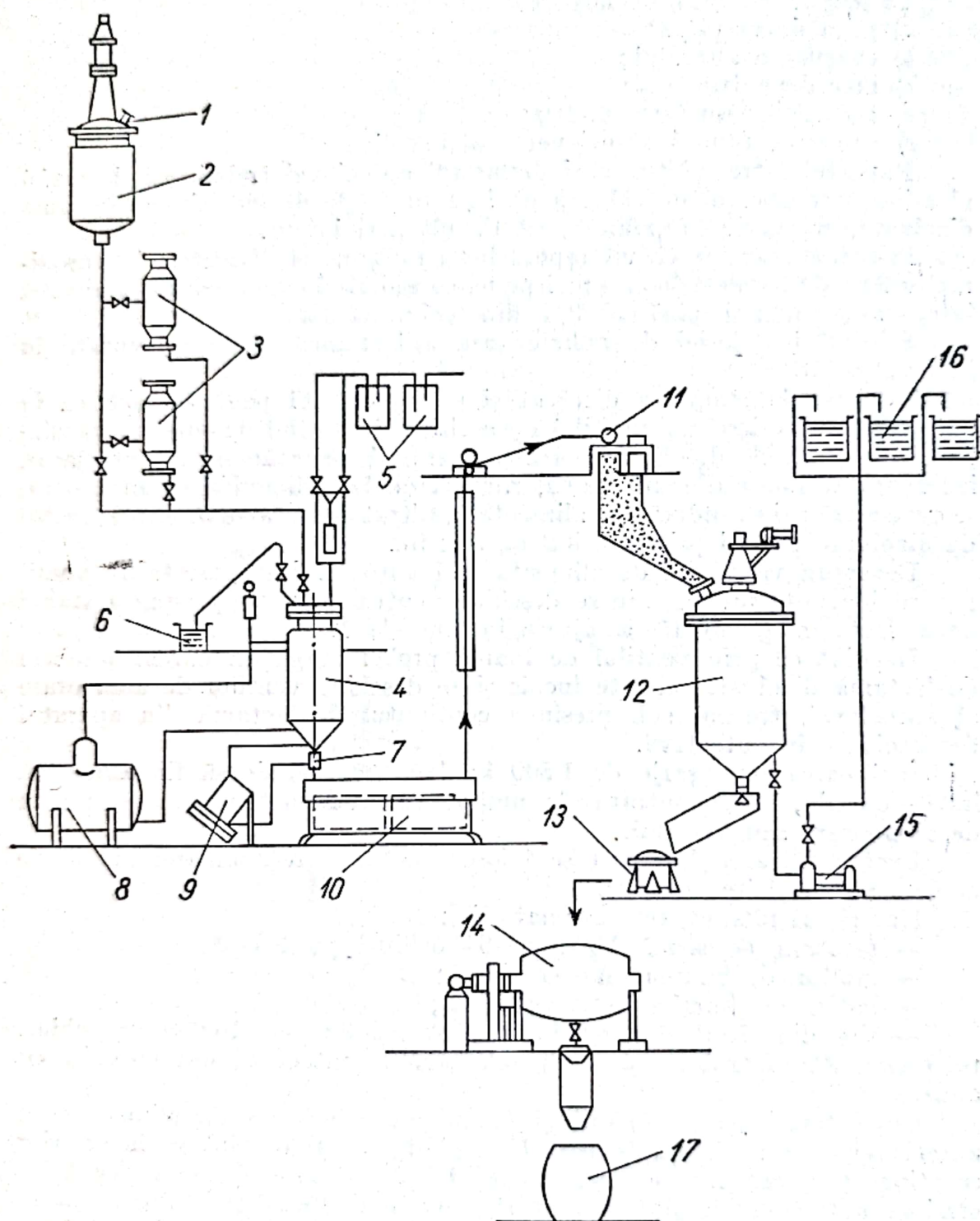


Fig. 24. Schema instalației de polimerizare a lactamei:

1 - racord de umplere (lampă + apă + stabilizator); 2 - aparat de dizolvare; 3 - filtru de lactamă; 4 - autoclavă de polimerizare; 5 - vase spălătoare; 6 - vas de detentă; 7 - cap de turnare; 8 - cazanul cu dinii pentru autoclavă; 9 - cazanul cu dinii pentru capul de turnare; 10 - bale de solidificare; 11 - tăierea granulelor; 12 - extractorul de monomer; 13 - centrifuga; 14 - uscătorul de granule; 15 - pompa; 16 - rezervoare pentru apa de extracție; 17 - rezervor de depozitarea granulelor.

După atingerea temperaturii stabilite de 250–260°C, se scade presiunea din autoclavă cu ajutorul conductei de evacuare a vaporilor în timp de 3 ore, de la 10 at la 0,5 at și apoi la zero at.

Acum urmează faza de polimerizare ulterioară, păstrându-se conținutul autoclavei timp de 3–5 ore, la o temperatură de 245–255°C în interior, fără să se absoarbă aer din exterior. Imediat ce au trecut cel puțin 3 ore, polimerizarea ulterioară este terminată și autoclava se pregătește pentru evacuare, introducându-se în ea, prin ventilul gazului de protecție, azot, până când presiunea ajunge la 3–4 at. Această presiune de azot servește pentru evacuarea polimerului prin așa-numitul cap de turnare 7 al autoclavei.

c) *Extruderea materialului și tăierea polimerului sub formă de granule.* Evacuarea autoclavei se face prin ventilul de la partea inferioară, sub care se găsește capul de turnare al benzilor 7. Aceasta poate consta, de exemplu, dintr-o conductă de oțel de circa 40 mm lungime și 50 mm $\varnothing$, care are la partea de jos o filieră cu 4–8 fante de câte 6 mm lățime și 20 mm lungime fiecare, așezate decalat, în capul de turnare.

Întregul cap de turnare are o manta de încălzire, care este alimentată cu vaporii de dinil, așa cum s-a arătat mai sus.

Imediat sub capul de turnare se găsește cada cu baia de solidificare 10, care este un vas dreptunghiular de circa 6–10 m lungime, 50 cm lățime și 40 cm înălțime.

În această baie se găsesc 3 cilindri, împărțiți prin niște inele în mai multe porțiuni, pentru înaintarea benzilor, și anume: unul sub autoclavă, al doilea în mijloc și al treilea la celălalt capăt al băii. De aici, benzile sînt conduse printr-un jgheab închis de aluminiu, spre dispozitivul de tăiere 11, care se găsește situat cu două etaje mai sus. Acest jgheab de aluminiu are un dispozitiv de stropire, cu ajutorul căruia benzile pot fi stropite în mod permanent cu apă rece.

Deasupra jgheabului de aluminiu se găsesc doi cilindri de tragere, dintre care cel de jos este de cauciuc, iar cel de sus este din aluminiu fin rifelat. Benzile înguste, debitate de acești cilindri de tragere, sînt conduse direct la cușitul de tăiere, care le transformă în granule de aceeași formă (de 7–8 mm lungime).

De la dispozitivul de tăiere, granulele cad dedesubt, printr-un jgheab de alunecare, direct în vasul de extracție.

Corespunzător cu numărul și forma fantelor filierei, se formează mai multe benzi de circa 8 mm lățime și 2–3 mm grosime. Aceste benzi cad prin greutate proprie imediat din filieră în cada cu apă rece, care se găsește sub capul de turnare. În momentul în care circa 25 cm din benzile proaspăt trase ajung în apa băii și s-au solidificat la suprafață, ele se prind cu mîna și se trec pe sub cei trei cilindri conducători, pînă la ultimul cilindru, cu viteza cu care este debitată de capul de tragere din autoclavă. Baia se umple cu apă înainte de începerea procesului de tragere, prin deschiderea ventilului de alimentare, asigurîndu-se apoi un curent continuu de apă, care să recircule. Benzile proaspăt trase înaintază aproa-

pe de fundul băii, fiind în permanență înconjurate de apă curată, ceea ce provoacă solidificarea lor aproape completă, înainte de a părăsi baia.

Elementele constructive ale dispozitivului de tăiere sînt relativ simple. În fața unui cuțit rotativ de tăiere se găsește o pereche de cilindri cauciucați, care, apăsînd unul pe altul, trimit benzile la cuțit. Înainte de acești cilindri se găsesc o serie de jgheaburi scurte, conducătoare, așezate unele lângă altele, care permit ca benzile să ajungă la tăiere separat. După cilindrii cauciucați, benzile ajung pe un dispozitiv la capătul căruia se rotesc cuțitele care taie benzile în granule de 7 — 8 mm lungime.

d) *Extracția și uscarea.* De la dispozitivul de tăiere, granulele cad în vasul de extracție 12, pentru ca prin spălare cu apă distilată sau de-durizată să se îndepărteze părțile cu grad de polimerizare mic (fig. 25).

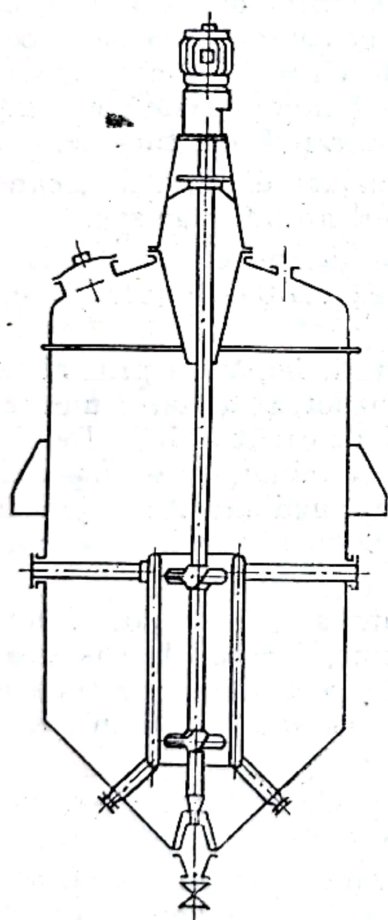


Fig. 25. Vas de extracție pentru granule relon.

În funcție de mărimea instalației, extractorul este un vas cu un volum de 5—10 m³, care la partea superioară are un racord pentru apa de recirculație, precum și pentru apa proaspătă. În partea conică se găsește ventilația de evacuare și cel de repompare. Agitatorul este cu palete, avînd o turație ce poate varia de la 45 la 250 rotații pe minut.

Instalația de încălzire interioară este astfel legată cu agitatorul, încît apa care servește pentru extracție, respectiv amestecul de apă, și granule,

este absorbită de către agitator de jos în sus, printre serpentinele instalației de încălzire. Astfel, apa și granulele sînt într-o continuă mișcare, ceea ce asigură un efect intens de extracție. Operația are loc la temperatura de 100°C și durează 2 ore.

Extracția se repetă de 3 ori, prin schimbarea apei și a duratei extracției la 3 și apoi 4 ore. În acest fel, procentul de monomer scade la 1—1,5% față de 8—11%.

Sub spălător se găsește o centrifugă 13, care lucrează în mod continuu sau discontinuu și care servește la centrifugarea granulelor. De la centrifugă, granulele trec la uscătorul cilindric rotativ cu vid 14. Acesta constă dintr-un ax rotativ, pe care este fixat un tambur, în care se introduc granulele. Aparatura este izolată și încălzită cu abur. În tambur se face vid, realizîndu-se uscarea sub presiune redusă.

În timpul uscării, axul și tamburul respectiv se rotesc (3—5 rotații pe minut), asigurînd în felul acesta o deshidratare intensă a granulelor.

Temperatura de uscare se reglează la circa $125\text{--}130^{\circ}\text{C}$. Vidul trebuie să fie cît mai înalt posibil, cel puțin de 6 mm Hg. În aceste condiții, uscarea durează aproximativ 20—24 de ore. Uscarea se continuă pînă ce granulele au o umiditate de 0,07—0,01%.

Uscarea se poate face într-o singură etapă, sub vid, la $125\text{--}130^{\circ}\text{C}$, sau în două etape: se face de obicei o uscare prealabilă cu aer cald, timp de 8—10 ore, în care timp scade conținutul de apă de la 8—10% apă pînă la 1%, și apoi are loc uscarea definitivă, sub vid, la $115\text{--}120^{\circ}\text{C}$, timp de 15—30 ore, cînd se ajunge pînă la umiditatea de 0,1—0,05%.

După terminarea uscării, în timpul în care încălzirea mai este în funcțiune, se reduce cu atenție vidul, după ce s-a oprit rotirea tamburului și se evacuează uscătorul prin deschiderea de la partea inferioară, cît mai repede posibil, pentru a preveni absorbția de umiditate din atmosfera înconjurătoare. Evacuarea se face în butoaie de oțel sau de aluminiu, care se pot închide bine și se depozitează într-o magazie cît mai uscată cu putință, de unde se pot transporta direct în filatură.

e) *Recuperarea caprolactamei* din apele de extracție se face în două etape, prin evaporarea apei. Întîi se face o concentrare a apelor într-un evaporator sub vid pînă la o densitate de 1,04 la 17°C și apoi evaporarea acestor ape concentrate, pînă la sec. Reziduul de la evaporare solidificat se distilă sub vid, obținîndu-se caprolactamă pură, cu un randament de 70—75%. Cozile de la această distilare, constînd din dimer și trimer de caprolactamă, se pot depolimeriza prin tratare cu NaOH, pînă la monomer. Recuperarea lactamei nu este rentabilă decît din soluții suficient de concentrate, adică cu un conținut de minimum 4—5% caprolactamă.

La unele uzine, încălzirea autoclavei se face cu dinil, și încălzirea capului de turnare sau extrudere se face electric.

Întregul cap de extrudere este încălzit cu rezistență electrică, izolată de părțile metalice ale autoclavei cu praf de mică (fig. 26).

Capul de extrudere este format dintr-o țevă de 50 mm $\varnothing$, sudată la partea inferioară a autoclavei.

La acest ştuţ se ataşează un ventil de extrudare, iar la ventil se fixează un bloc metalic cu 4 duze, cu secţiune dreptunghiulară de 12×6 mm.

Încălzirea se face electric şi separat, pentru a regla cât mai bine temperatura materialului la ieşire. Acest mod de încălzire prezintă avantajul unei construcţii mai simple faţă de metoda cu cazanul de dinil, amintit mai sus.

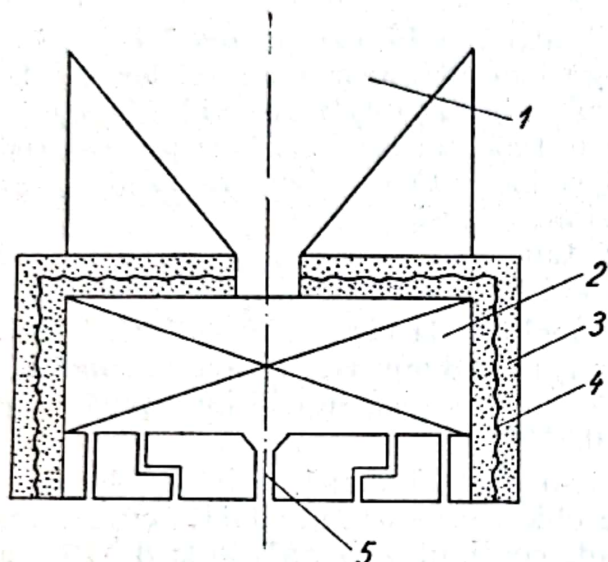


Fig. 26. Capul de extrudare:

1 — autoclavă; 2 — ventil;
3 — strat izolator din praf de mică;
4 — rezistență electrică;
5 — duză de extrudare.

Tăierea benzii se realizează cu așa-numita moară de granulare (fig. 27), ce se compune dintr-un ax cu patru cuțite, așezate perpendicular unul pe altul, adică decalate de 90° unul față de celălalt.

Discul cu cuțite este antrenat de un motor electric și acționează asupra benzii de polimer, prin efectul de forfecare. Alimentarea cuțitului este făcută de doi cilindri (unul conducător și altul condus), care prin efectul de frecare aduc banda la cuțite.

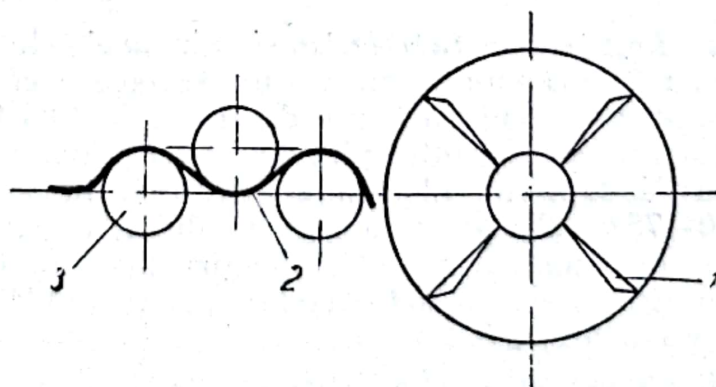


Fig. 27. Moară granulatorie:

1 — cuțit; 2 — banda de polimer;
3 — cilindri conducători.

f) *Durata operațiilor de polimerizare discontinuă.* Producerea granulelor relon într-o autoclavă de $2,5 \text{ m}^3$, mărimea șarjei fiind de 1650 kg lactamă, 130 l apă distilată și $3,5 \text{ kg}$ acid acetic drept stabilizator, necesită o durată de lucru care se indică în tabela 17.

TABELA 17

Turnusul de fabricație la polimerizarea discontinuă

Programul de lucru pe faze și operații	Timpul necesar în minute		
	pe operații	pe faze	total general
1. Dizolvarea			
Cântărirea lactamei și transportul la dizolvor	60		
Umplerea dizolvorului cu lactamă . . .	30		
Introducerea apei	5		
Dizolvarea	120		
Introducerea stabilizatorului și amestecarea	5	220	
2. Polimerizarea și tragerea benzii			
Umplerea autoclavei	20-30		
Încălzirea pînă la 250°C	150-180		
Coborîrea presiunii la 0,5 at	90		
Polimerizarea ulterioară la 250°C . . .	180		
Tragerea și tăierea granulelor	240	680-720	
3. Extracția			
Introducerea apei	20		
Prima extracție, inclusiv încălzirea la 100°C	180		
A doua extracție, inclusiv încălzirea la 100°C	300		
Schimbarea apei între cele două extracții	30		
Evacuarea și centrifugarea	300		
Transportul la uscător	300	1 130	
4. Uscarea			
Uscarea în uscătorul rotativ sub vid	1 200-1 440	1 200-1 440	
Timpul total necesar de la introducerea lactamei pînă la obținerea granulelor uscate. Total general, în minute sau în ore			3 230-3 510 55 ^h 50'-58 ^h 30'

Rezultă deci că de la introducerea lactamei pînă la obținerea granulelor trec aproape două zile și jumătate.

Un calcul al randamentului după H. Klare este dat în tabela 18.

În cazul unei instalații de polimerizare dotate cu toate anexele, se poate conta pe un randament de circa 98%.

3) Polimerizarea continuă prin sistemul „Coloană VK” [18].

În principiu, la acest procedeu autoclava este înlocuită cu o coloană în care are loc polimerizarea, coloană care în R.D.G. poartă denumirea de VK și poate avea diferite forme (fig. 28 și 29).

TABELA 18

Calculul randamentului, după H. Klare, pentru o șarjă de 1 650 kg lactamă

Pierderile	Cantitatea kg	Randamentul %
Pierderi la dizolvare și filtrare	3,00 kg lactamă	99,8
Pierderi la polimerizare și tragerea benzii . . .	15,00 kg lactamă	98,9
Pierderi la extracție — componenți cu GP scăzut	132,00 kg lactamă	90,9
Pierderi la centrifugare și uscare	5,00 kg granule	90,6
Pierderi totale	155,00 kg lactamă	
Recuperarea lactamei din apele de extracție . .	123,00 kg	
Pierderi efective	32,00 kg	circa 98,0

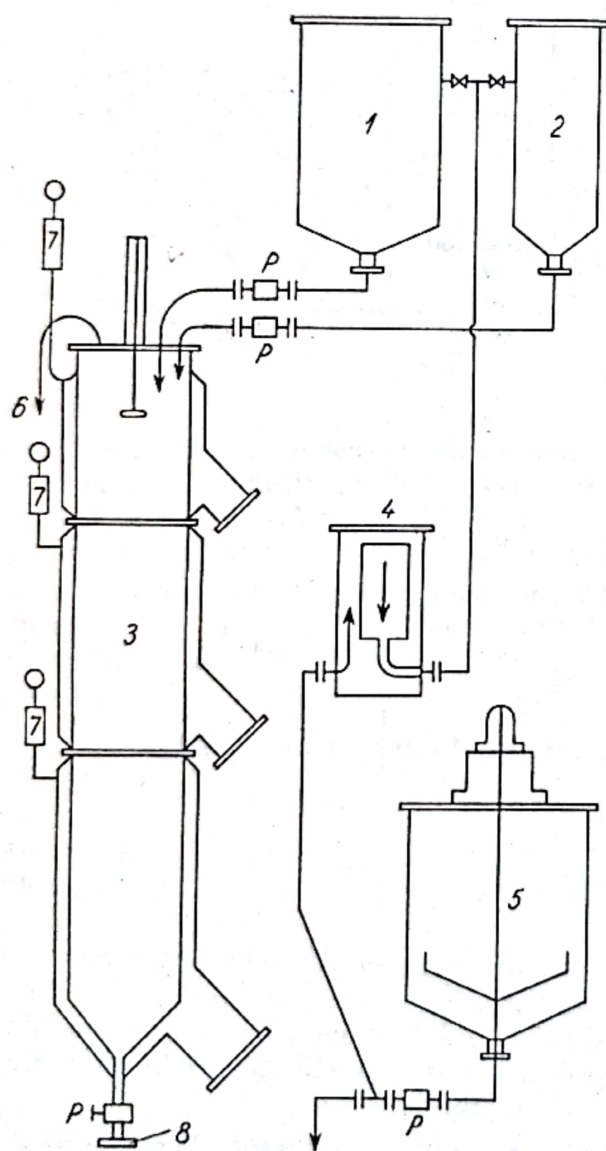


Fig. 28. Schema procedului VK :

1 — rezervor de lactamă; 2 — rezervor de sare AlH;
3 — coloana VK (din 3 părți); 4 — filtrul; 5 — vasul topitor;
6 — degazarea; 7 — refrigerent cu reflux; 8 — filieră.

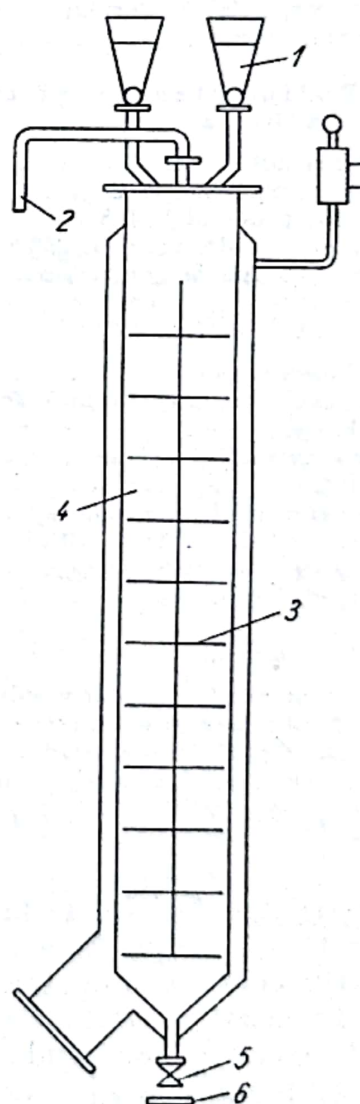


Fig. 29. Coloana VK (forma simplă) :

1 — pilna de alimentare; 2 — degazarea;
3 — șicane interioare; 4 — coloana; 5 — ventili
încălzit; 6 — filieră.

În coloană se introduce în mod continuu lactama topită, căreia i s-au adăugat produsele suplimentare necesare. În cazul granulelor de relon, polimerul se scoate ca și din autoclavă, în forma unei benzi. Pentru asigurarea continuității procesului, iese din aparat, în unitatea de timp, o cantitate de bandă egală în greutate cu cantitatea de lactamă introdusă.

PROPRIETĂȚILE ϵ -POLICAPROLACTAMEI

Policaprolactama posedă toate proprietățile generale ale poliamidelor. Se prezintă ca o masă cornoasă, albă, mată.

Higroscopicitatea ei este relativ mare, absorbția de apă circa 4% la $\varphi = 65\%$ și crește cu conținutul în monomer (acesta fiind puternic higroscopic).

Punctul de topire este 215°C sau situat între 210 și 220°C , deci o temperatură mai joasă decât a *nailonului-6.6*. Aceasta se datorește faptului că așezarea spațială a grupelor $-\text{CO}-$ și $-\text{NH}-$ la *nailonul-6.6* permite formarea unui număr mai mare de legături transversale de hidrogen decât la policaprolactamă. Punctul de topire crește cu gradul de polimerizare, respectiv cu greutatea moleculară, după cum reiese din graficul alăturat, ce reprezintă „Variația punctului de topire al policaprolactamei cu greutatea moleculară”.

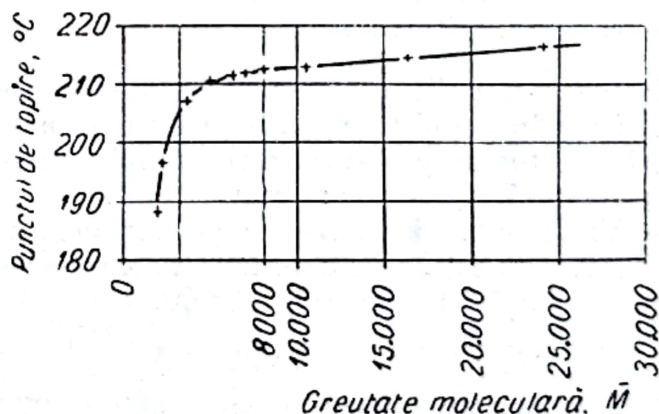


Fig. 30. Variația punctului de topire al policaprolactamei cu greutatea moleculară.

Densitatea policaprolactamei este de $1,12-1,14 \text{ gf/cm}^3$. Faptul că densitatea este mai mare decât cea a monomerului în stare topită ($1,06 \text{ gf/cm}^3$) face ca prin polimerizare să aibă loc o contracție de volum direct proporțională cu gradul de polimerizare, dând astfel posibilitatea urmăririi cineticii procesului, prin măsurarea variației volumului topiturii în timp.

Solubilitatea caprolactamei ca și a celorlalte poliamide este relativ redusă. Este solubilă la rece în acizi minerali concentrați (acid sulfuric, acid clorhidric), acizi organici inferiori (acid formic, acid acetic), fenoli (fenol, o, m,p-crezol), hidrat de cloral, și la cald în unii alcooli (alcool ben-zilic, alcool feniletlic, etilenglicol) și amide (formamidă, dimetilformamidă).

Greutatea moleculară. Policaprolactama folosită pentru producția de fibre are greutate moleculară cuprinsă între 12 000 și 20 600, corespunzătoare unor grade de polimerizare de 100–180; aceste valori sînt determinate de cantitatea de stabilizatori adăugată la polimerizare.

Greutatea moleculară medie, respectiv gradul de polimerizare mediu, influențează direct proporțional proprietățile fizice și mecanice ale polimerului în bloc sau sub formă de fibre, și anume: rezistențele mecanice, punctul de topire, densitatea, rezistența la acțiunea solvenților, viscozitatea polimerului în topitură sau în soluție.

Rășina relon trebuie să aibă următoarele caracteristici:

— grad mediu de polimerizare	117
— greutate moleculară medie	13 200
— viscozitate relativă	max. 2,8
— viscozitate relativă (determinată în H_2SO_4 cu $d = 1,84$)	min. 2,1
— viscozitate absolută (285 °C) din date practice	910 poise
— punct de înmuiere	170 °C
— punct de topire	250 °C
— greutate specifică	1,14 kgf/dm ³
— repriza la 65% ζ	4,30
— conținut de monomeri și oligomeri după faza de vid	3%
— faza de extracție	0,7%
— conductibilitatea calorică	60–70 · 10 ⁻⁵ cal/cm/°C

Cu toate că policaprolactama are o greutate moleculară relativ redusă, rășina și produsele obținute din ea au o rezistență mecanică ridicată, fapt explicabil datorită prezenței unui număr mare de legături de hidrogen, între macromoleculele polimerului.

— Viscositatea intrinsecă a policaprolactamei

40% în H_2SO_4 , 25 °C, determinată cu viscometrul Ubbelohde pentru o greutate moleculară = 3000 – 13 000.

$$[\zeta] = 5,92 \cdot 10^{-4} M^{0,686} \text{ sau}$$

$$[\zeta] = 2,44 \cdot 10^{-5} M + 0,080 \quad [Zblatt, 27/956 p. 7551].$$

— Consumul specific de caprolactamă este de 1,16 kg/kg fir și 1,11 kg/kg fibră

(Ind. textilă nr. 8/956, p. 376).

Căldura de formare — de polimerizare 3,22 kcal/mol (grad de polimerizare = 113).

— Densitatea = 1,08; căldura de topire 28,8 kcal/g.

— Căldura de vaporizare 10,8 kcal/kg.

— Punct de fierbere = 263,4 °C.

— Punct de congelare = 67,5 °C.

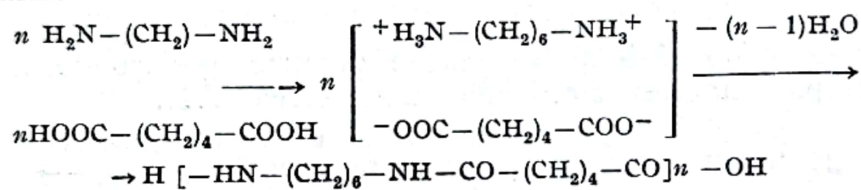
— Căldura specifică fibre relon (solidă 20–65 °C) 0,42 kcal/kg.

Asupra polymerului se fac următoarele analize, determinându-se

- 1) conținutul de lactamă;
- 2) conținutul de umiditate;
- 3) conținutul de stabilizator
(în amestecul pregătit pentru polimerizare);
- 4) viscozitatea soluțiilor;
- 5) viscozitatea topiturii.

POLIAMIDE OBTINUTE DIN DIACIZI ȘI DIAMINE

Sinteza acestor poliamide pleacă de la sărurile diacizilor cu diaminele. Chiar dacă se supune policondensării un diacid cu o diamină ca atare în proporții echimoleculare, reacția lor primară constă în formarea intermediară a sării:



Prepararea prealabilă a sării decurge foarte ușor, prin simpla amestecare a cantităților echimoleculare de diamină și diacid într-un solvent (metanol etc.), în care sarea formată este insolubilă la rece și greu solubilă la cald.

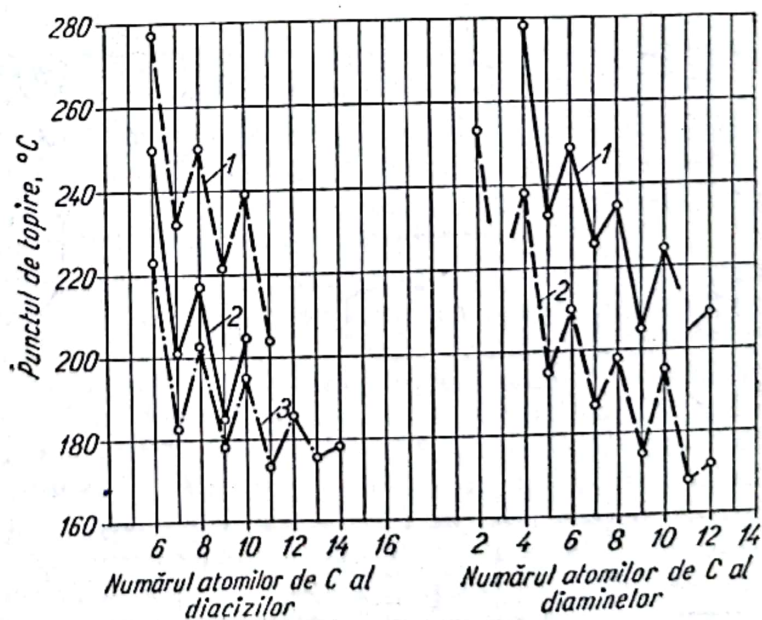


Fig. 31. Variația punctelor de topire ale poliamidelor din diacizi și diamine:

- 1 - tetrametilendiamină;
- 2 - hexametildiamină;
- 3 - pentametildiamină.
- 1 - acid adipic;
- 2 - acid sebacic.

Din această clasă de poliamide există posibilitatea obținerii unui număr mare de tipuri. Importanță tehnică ca materie primă pentru fibre au însă numai poliamidele din acid adipic și hexametildiamină, sau acid sebacic

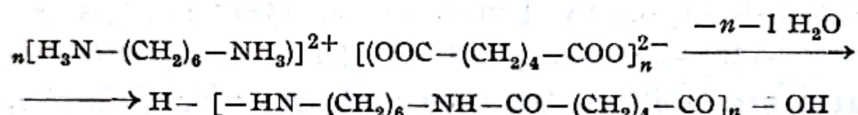
și hexametilendiamină, pe considerentul tehnico-economic al bazei de materie primă și sintezei chimice, accesibile.

Dacă se ordonează poliamidele obținute dintr-o diamină dată și din diacizi cu număr crescând de grupe CH_2 , se constată o alternanță a temperaturilor de topire, fenomen cunoscut de la acizii dicarboxilici; același fenomen se observă și în cazul invers, al unui diacid combinat cu diamine cu număr crescător de grupe CH_2 . Variația punctelor de topire ale poliamidelor din diacizi și diamine se poate urmări în graficul din figura 31.

Diagramele mai arată că temperaturile de topire ale poliamidelor cresc cu creșterea numărului de grupe CH_2 , ceea ce înseamnă că influența trupeii $-\text{CO}-\text{NH}-$ scade treptat în favoarea apariției progresive a unui caracter de parafină. Acest fenomen se manifestă și prin higroscopicitatea tot mai redusă a poliamidelor pe măsura creșterii catenelor alifatică interfuncționale.

1. OBTINEREA POLIHEXAMETILENADIPAMIDEI NAILON-6.6

Obținerea nailonului-6.6 se realizează prin policondensarea sării acidului adipic cu hexametilendiamina, sarea AH.



În figura 32 este dată instalația de obținere a nailonului-6.6, conform procedului clasic de răcire cu apă și uscare ulterioară [18].

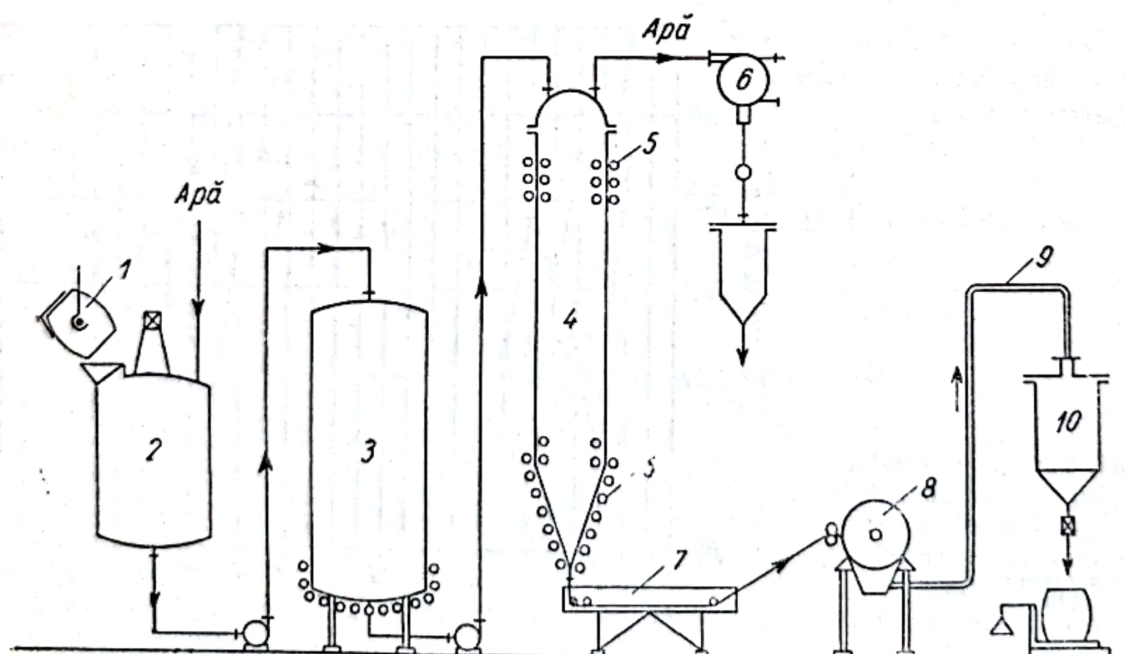


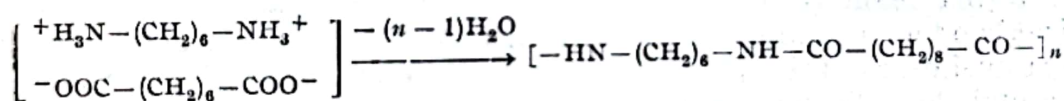
Fig. 32. Instalația de obținere a nailonului-6.6:

1 — rezervor de sare AH; 2 — vas de dizolvare; 3 — vas de depozitare; 4 — reactor de policondensare; 5 — serpentină de încălzire (cu abur sau dinil); 6 — condensator de apă; 7 — baie de răcire; 8 — cuțit mecanic; 9 — transportor pneumatic; 10 — rezervor de granule.

Policondensarea sării AH este mai dificilă decât polimerizarea caprolactamei. Topitura este mult mai sensibilă la temperatură, ceea ce se poate constata și prin faptul că după un timp spumează (semn de început de descompunere), pe când topitura de policaprolactamă poate fi păstrată în reactor chiar și timp de 100 de ore la 250–260°C, fără pericol de degradări însemnate. De aceea este necesar ca topitura de nailon să fie evacuată cit mai repede din autoclavă și solidificată.

Nailonul este un material alb, cornos, care se topește la circa 264°C în absența aerului, și la 248–256 °C în prezența aerului. Este insolubil în solvenți organici obișnuți, ca alcooli, esteri, cetone sau hidrocarburi, dar se dizolvă în unii solvenți polari, ca fenoli sau acizi minerali și organici puternici, sau într-o soluție de clorură de calciu în metanol, dând soluții foarte viscoase. Polimerul poate fi caracterizat prin vîscozitatea soluțiilor (relativă, specifică sau intrinsecă), pentru care se întrebuițează ca solvenți m-crezol, acid formic (84–90%) sau H₂SO₄ concentrat. Determinarea greutății moleculare se poate face prin titrarea grupelor terminale. Pentru determinarea grupelor terminale amino se folosește titrarea conductometrică în soluții apoase de fenol și alcool în amestec; determinarea grupelor terminale carboxil se face prin titrare cu alcalii în soluție alcoolică, poliamida fiind dizolvată în alcool benzilic la 175°C, în prezența fenoltaleinei ca indicator.

1) *Polihexametilensebacamide (nailon-6.10)*. Poliamida hexametilendiaminei cu acidul sebacic se obține prin policondensarea sării respective, sebacatul de hexametilendiamină sau sare SH.

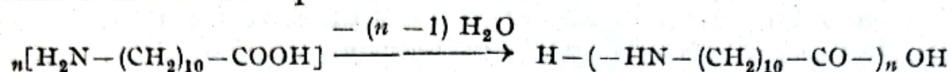


Sarea SH se policondensează în mod similar cu sarea AH pentru obținerea nailonului-6.6, adică se supune la încălzire, inițial în prezența apei, sub presiune. Apoi, prin ridicarea treptată a temperaturii, se elimină apa și se desăvârșește policondensarea la presiune obișnuită și eventual sub presiune redusă. Polimerul topit se extrude ca bandă pe un valț, se răcește cu apă, se granulează și se usucă în mod obișnuit.

Acest polimer se întrebuițează în cantități apreciabile, în special pentru fabricarea corzilor monofile. Avînd în molecule patru grupe CH₂ mai mult între grupările funcționale amidice decât nailonul-6.6, punctul de topire al nailonului 6.10 este mai scăzut, 215°C, iar capacitatea sa de absorbție a apei este mult mai mică. Această însușire face ca polimerul să fie preferat în mod deosebit la fabricarea părului de perii, ca înlocuitor de mătă la fabricarea mezelurilor, precum și la fabricarea rachetelor de tenis și a altor obiecte de sport. Monofilamentele din nailon-6.10 își păstrează în condiții atmosferice nefavorabile, ca, de exemplu, umiditatea ridicată, rigiditatea lor, precum și alte proprietăți mecanice, într-o măsură mult mai mare decât monofilamentele de nailon normal.

2) *Poliundecanamida (nailon-11)*. Poliundecanamida (rilsan) se obține prin policondensarea acidului ω-aminoundecanoic [19, 20], o reacție la

care echilibrul chimic este total deplasat spre formarea polimerului, astfel încât transformarea este practic totală:



Procesul de policondensare are loc la temperaturi de 200–220°C, putând fi practicat în majoritatea variantelor tehnologice cunoscute la polimerizarea caprolactamei, adică fie discontinuu, cu sau fără presiune, fie continuu, cu sau fără presiune. Policondensarea poate fi bine urmărită prin măsurarea conductibilității electrice.

Caracterizarea polimerului se face prin determinarea vîscozității în m-crezol.

2. DIFERENȚIERI ÎNTRE PROCESUL DE OBTINERE A RĂȘINII NAILON ÎN COMPARAȚIE CU RĂȘINA RELON

Parametrii tehnologici și aparatura procesului de obținere a rășinii nailon sînt în general aceiași ca și la obținerea rășinii relon. Procedeu de policondensare se desfășoară în atmosferă de azot, într-o autoclavă încălzită cu dinil. Descărcarea rășinii topite din autoclavă, filtrarea ei, formarea benzii și mărunțirea se efectuează la fel.

Totuși, există următoarele deosebiri:

1) Rășina nailon are o temperatură de topire mult mai ridicată (255°C) decît rășina relon (215°C); de aceea, procesul de policondensare trebuie realizat la o temperatură mai ridicată (275–280°C), pentru a asigura posibilitatea unei descărcări rapide a rășinii topite din autoclavă, după terminarea procesului de policondensare.

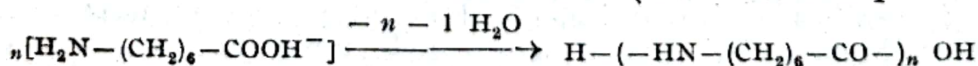
2) Pentru obținerea unui produs macromolecular trebuie să se evacueze din autoclavă apa care se formează în reacția de policondensare. De aceea, în procesul de policondensare se trece prin aparat un curent de azot purificat, care antrenează vaporii de apă.

3) Cum la policondensarea sării AH reacția este practic totală, anumite faze ale procesului tehnologic, care au loc la fabricarea rășinii relon, sînt inutile la obținerea rășinii tip nailon. Astfel, extracția monomerului din apele de spălare nu se mai face. În felul acesta se scurtează mult durata uscării, a cărui scop se reduce, în cazul de față, numai la înlăturarea umidității de pe suprafața rășinii mărunțite.

Acest ultim punct este în avantajul procesului tehnologic de obținere a rășinii tip nailon, în comparație cu obținerea rășinii relon.

3. ALTE POLIAMIDE

1). *Polioenantamida*. Fibra enant fabricată în U.R.S.S. se obține prin policondensarea acidului ω -aminoenantic (sau 7-aminoheptanoic).



Reacția este practic totală, echilibru fiind aproape integral deplasat spre formarea polimerului. În polimer nu mai rămâne decât circa 0,5–1% monomer netransformat, astfel încât nu mai este necesară o extracție a acestuia și a oligomerilor, ca la policaprolactamă. Acest fapt, precum și punctul de topire mai ridicat al polioenantamidei (225°C) decât al policaprolactamei (215°C) sînt avantaje care au făcut să se ia în considerare în U.R.S.S. fabricarea acestei fibre.

Policondensarea acidului aminoenantic se realizează la 250–260°C, în instalații și după procedee identice polimerizării caprolactamei. Drept stabilizator se utilizează acidul adipic sau acidul acetic. Durata policondensării este de 8–10 ore. Gradul de polimerizare atins și necesar filării este de 150–200, iar greutatea specifică a polimerului, 1,14 gf/cm³.

4. COPOLIAMIDE

Valoarea tehnică a poliamidelor mixte este adesea foarte apreciată deoarece pe această cale se obțin poliamide plastice sau solubile care îș- găsesc întrebuințare sub formă de materiale plastice, folii, lacuri sau materiale de impregnare. Dintre acestea, aplicații tehnice au următoarele:

- poliamida 5 A (50% sare AH + 50% caprolactamă);
- poliamida 6 A (66,6% sare AH + 33,3% caprolactamă);
- poliamida 7 A (70% sare AH + 30% caprolactamă);
- poliamida 40 B [36,8% sare AH + 36,8% caprolactamă + 24% sare CPH (cetopimelat de hexametilendiamoniu) + 2% succinat de hexametilendiamoniu + 0,4% acid adipic];
- poliamida 85 B (85% caprolactamă + 15% cetopimelat de hexametilendiamoniu);
- poliamida 1 C (33,3% sare AH + 33,3% caprolactamă + 33,3% sare adipat de 4,4' — diaminodiciclohexilmetan).

Copoliamidele se deosebesc de poliamidele pure, deoarece au o plasticitate mai mare, ceea ce dă posibilitatea prelucrării pe valț chiar în amestec cu plastifianți.

Unele copoliamide prezintă în ultimul timp importanță și ca materie primă pentru fibre sintetice cu calități apreciabile, cum este fibra trelon (punct de topire 237°C), care conține 10 părți caprolactamă și 90 părți sare AH.

Față de componentele poliamidice pure prin copoliamidare, punctul de topire scade și solubilitatea crește, datorită lipsei de simetrie de-a lungul catenelor; resturile componentilor se distribuie întâmplător în catena copoliamidei, astfel încât legăturile intermoleculare între grupele —CO— și —NH— se stabilesc mai greu, domeniul așezării ordonate compacte obișnuite fiind dislocat. Chiar după orientarea prin întindere a fibrelor, grupele amidice nu au posibilitatea de a se găsi ușor în fața celorlalte, spre a se uni prin legături de hidrogen, așa cum se întâmplă în cazul poliamidelor unitare cu construcție simetrică.

În graficul alăturat se prezintă o diagramă a punctelor de topire ale copoliamidelor cu proporții diferite de sare AH și caprolactamă; curba respectivă a punctelor de topire trece printr-un minim corespunzător pro-

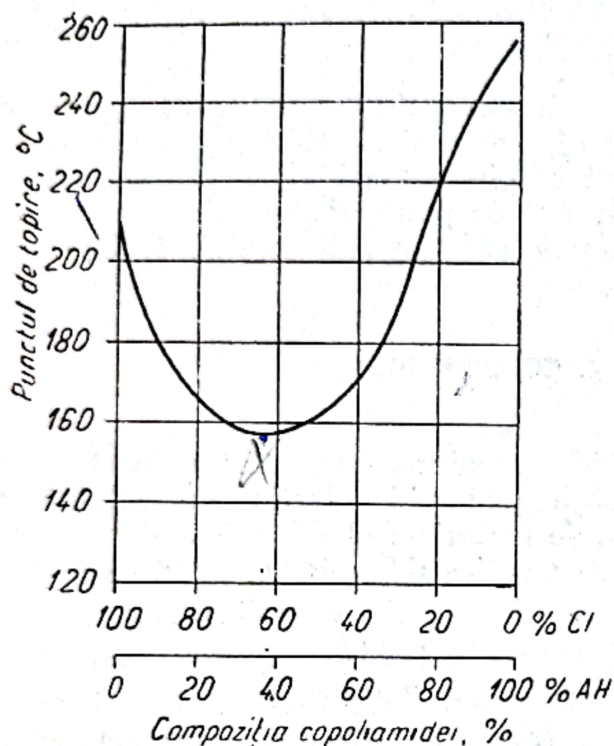


Fig. 33. Diagrama punctelor de topire a copoliamidelor din caprolactamă și sare A.H.

dusului de policondensare, format din 40% sare AH și 60% caprolactamă. Această copoliamidă, care are punct de topire 157°C, cel mai scăzut din serie, prezintă solubilitate maximă și, spre deosebire de poliamidele unitare, se dizolvă în alcool la cald.

FILAREA POLIAMIDELOR. FAZA A II-A

Întrucât metoda de filare a acestor fibre este cea din topitură, se va analiza procesul de topire, procedeele de filare a poliamidelor și preluarea firului pe bobine.

1. PROCESUL DE TOPIRE

Substanțele solide își modifică starea lor de agregare în funcție de raportul energetic existent între energia legăturii dintre molecule (grupele de atomi) și energia rotației libere. [7].

Fenomenul de topire are loc atunci când energia rotației libere este mai mare decât energia legăturii dintre molecule.

Din punct de vedere termodinamic:

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S,$$

în care:

ΔF este variația energiei libere;

ΔU — variația conținutului de căldură la volum constant;

ΔS — variația entropiei;

T — temperatura absolută.

Topirea unei substanțe devine posibilă când $T\Delta S > \Delta U$.

O substanță încălzită pînă la temperatura la care $T\Delta S = \Delta U$ începe să se topească. Această temperatură este caracteristică fiecărei substanțe. Când temperatura la care se găsește sistemul face ca $T\Delta S < \Delta U$ și deci $\Delta F > 0$, nu este posibilă topirea.

Topirea este însoțită de scăderea energiei libere și de creșterea entropiei sistemului, care indică tendința moleculelor de a părăsi pozițiile ocupate în sistemul solid, poziții relativ ordonate, și a dezordona sistemul. Prin încălzirea polimerilor, mișcarea de vibrație a elementelor structurale ale lanțului macromolecular se intensifică.

Cînd sistemul polimer atinge temperatura, T , el trece într-o stare supra-elastică. Încălzind în continuare pînă la o temperatură T , caracteristică fiecărui polimer $T\Delta S = \Delta U$, macromoleculele își modifică poziția una față de alta și deci începe topirea sau curgerea polimerului.

Topirea polimerilor nu se deosebește în principiu de topirea substanțelor cu greutate moleculară mică decât prin:

- intervalul de temperatură în care are loc topirea, care este mult mai mare la polimeri;

- viscozitatea topiturilor, care este de asemenea de 10^7 — 10^{10} ori mai mare la polimeri;

- energia legăturilor dintre moleculele vecine ale polimerilor, care constă în însumarea legăturilor existente între elementele structurale ale fiecărei macromolecule, atingînd valori absolute foarte mari.

De aceea, modificarea raportului energetic între energia rotației libere și energia legăturii dintre molecule, favorabilă topirii, se realizează numai la temperaturi mai mari decât temperatura camerei; astfel se explică faptul că nu se cunosc polimeri cu grad de polimerizare mare (peste 20—30) care să fie lichizi la temperatura de 20—40°C.

În general, în cazul compușilor macromoleculari, temperatura de topire nu este în funcție de greutatea moleculară cînd se depășește o anumită limită a gradului de polimerizare. Curba care reprezintă interdependența între temperatura de topire a unei substanțe și greutatea moleculară arătată în figura 34 este în principiu valabilă pentru orice macromoleculă filiformă.

Substanțele cu greutate moleculară mică, cristaline, au o temperatură de topire pe un interval de un grad. O dată cu creșterea greutății moleculare, pentru aceste substanțe cresc limitele temperaturii de topire și viscozitatea topiturii.

La substanțele cu greutatea moleculară foarte mari, temperatura de topire rămâne practic constantă, dar vîscozitatea topitului crește în continuare, pînă trece într-un produs asemănător cauciucului, aproape solid.

Gradul de polimerizare al polimerilor filabili trebuie astfel ales, încît vîscozitatea să nu depășească anumite limite care ar crea dificultăți la filare. Unele proprietăți ale macromoleculelor influențează direct temperatura de topire.

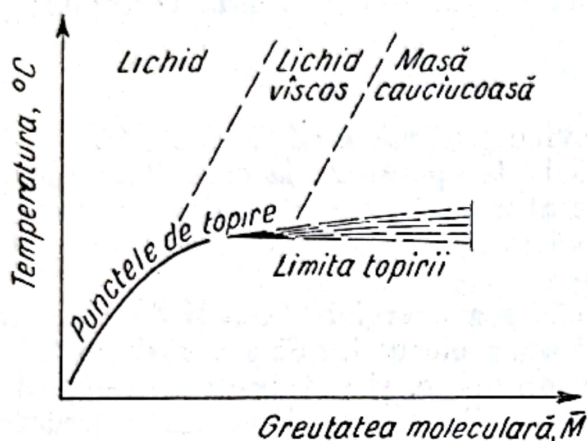


Fig. 34. Curba interdependenței între temperatura de topire și $\bar{M}$ (greutatea moleculară).

În primul rînd trebuie menționată structura macromoleculelor.

Pe măsura creșterii polarității și densității funcțiunilor polare din macromolulă, crește și energia legăturilor intermoleculare. Temperatura de topire a polimerilor este direct influențată de energia legăturilor intermoleculare, care poate fi apreciată cu ajutorul energiei de coeziune molară, adică a energiei necesare pentru a separa moleculele una de alta la distanțe mari.

În afara energiei legăturilor intermoleculare, mai sînt și alți factori care influențează temperatura de topire. Așa de exemplu, influențează gradul de flexibilitate a macromoleculei care depinde de energia necesară rotației în jurul legăturilor chimice ale macromoleculei și care pentru legăturile simple este de 1 000—5 000 cal/mol.

Prin copolimerizare, bloc-polimerizare și grefarea polimerilor se poate modifica temperatura de topire a polimerilor, procedeu adeseori utilizat în practica industrială a polimerilor filabili. Topirea polimerilor sintetici filabili se realizează la temperaturi relativ mari, așa cum rezultă din datele tabeli 19.

Menținerea polimerilor la asemenea temperaturi favorizează unele modificări chimice și fizico-chimice ale acestora.

Este știut că ridicarea temperaturii favorizează procesele de oxidare și hidroliză ale polimerilor. De aceea, polimerii se usucă pînă la un conținut de maximum 0,01—0,1% umiditate, înainte de a fi topiți, iar topiturile sînt protejate de un curent de gaz inert (azot, hidrogen sau bioxid de carbon), perfect uscat și cu un conținut de maximum 0,003%, oxigen.

În cazul polihexametilenadipamidei menținută 20 min la temperatura de topire, s-au observat fenomene de redistribuire a greutății moleculare medii.

TABELA 19

Temperatura de topire pentru anumiți polimeri

Denumirea polimerului	Temperatura de topire, °C
Polihexametilen adipamida	264
Polihexametilen undecanamida	186—187
Policaprolactama	212—214
Poliethylentereftalat	263—264
Poliuretan	184
Poliaminotriazoli	250

Uscarea polimerului și topirea acestuia în absența oxigenului micșorează într-o măsură considerabilă intensitatea oxidării și hidrolizei, dar nu pot înlătura complet degradarea termică. La fibrele nailon-6.6, în funcție de durata menținerii polimerului la filare în stare topită, s-a constatat variația capacității lor de colorare.

Depolimerizarea rășinii nailon-6.6 în funcție de durata menținerii sale în stare topită se poate urmări în figura 35.

Capacitatea de vopsire a fibrelor depinde de numărul grupelor terminale bazice sau acide. O dată cu creșterea numărului acestora crește și capacitatea de reținere a colorantului, care se observă din curba dată în graficul de jos (fig. 36).

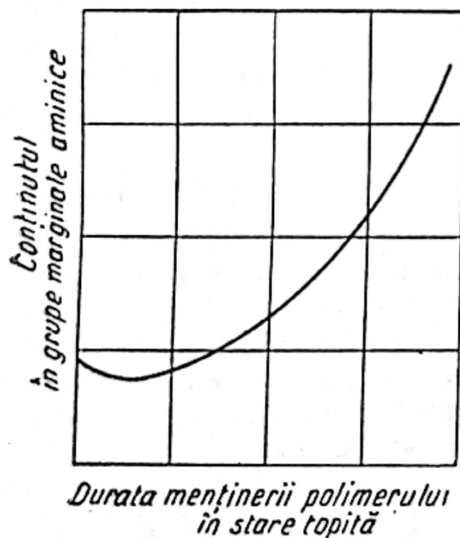


Fig. 35. Depolimerizarea nailonului-6.6 la temperatura de topire.

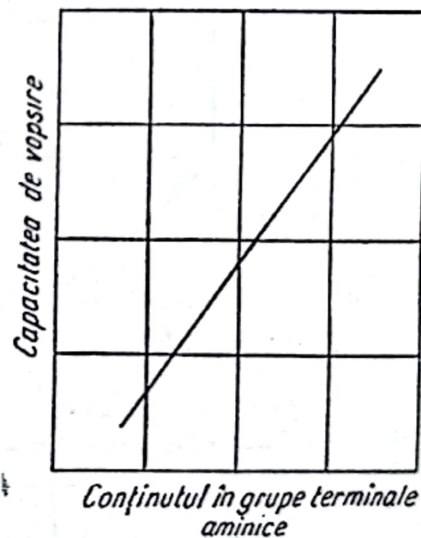
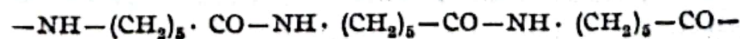


Fig. 36. Capacitatea de colorare a fibrei nailon-6.6 în funcție de gradul de polimerizare.

Aceasta impune menținerea rășinii în timpul topirii la temperatură și durată riguros constantă.

Kunianț și Rogovin au ajuns la concluzia că degradarea policaprolactamei are loc ca o rupere a legăturii amidice, ducând la depolimerizarea și formarea ϵ — caprolactamei [21]:



Ruperea legăturilor amidice poate avea loc atât la capete cât și la mijlocul macromoleculei. O dată cu creșterea temperaturii, fenomenul de degradare termică se intensifică, iar la o temperatură caracteristică fiecărui polimer, degradarea devine completă fiind însoțită de transformarea polimerului în monomer sau în oligomeri ai monomerului respectiv.

Pentru a înlătura sau a atenua consecințele acestui fenomen este indicată menținerea dispozitivelor de topire ale mașinii în condiții tehnologice bune.

Polimerizarea și filarea continuă fac inutilă necesitatea topirii polimerului, punând în schimb probleme legate de menținerea polimerului în stare topită timp îndelungat. În cazul filării din granule, acestea sînt introduse într-un rezervor (cu capacitatea între 100–500 kg), menținute sub un curent de gaz inert, iar apoi retopite (fig. 37).

Construcția topitoarelor poate fi foarte variată. Unele au forma unei țevi în spirală, prin interiorul căreia circulă purtătorul de căldură (dînîl), încălzit pînă la temperatura necesară. Distanța între spire este astfel aleasă încît să nu poată trece granule netopite.

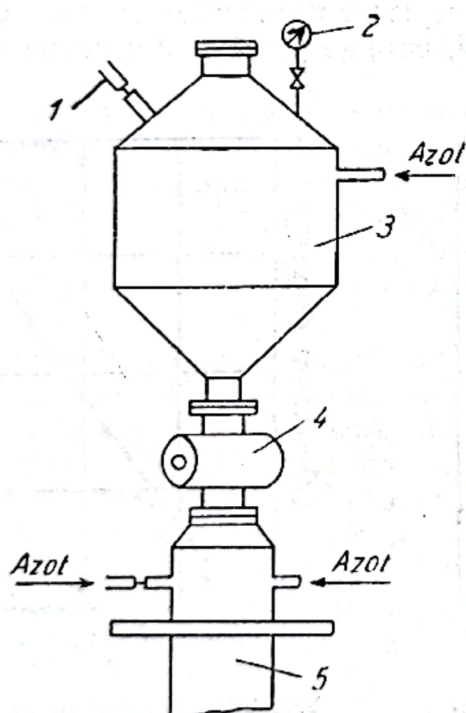


Fig. 37. Ansamblul topitorului :

1 – legătura la vid; 2 – manometru; 3 – rezervor de granule polimer; 4 – ventil; 5 – bloc de filare.

Altele au forma unor plăci orizontale, cu canale sau cu orificii verticale de $\varnothing$ mic, sau a unor stele conice, cu canale dispuse concentric, care sînt încălzite cu dînîl, rezistențe electrice, curenți de inducție sau curenți de înaltă frecvență.

Alegerea formei construcției topitorului se face în funcție de condițiile tehnologice curente, impuse de natura polimerului și de forma granulelor ce trebuie topite.

Poliamidele au fost primii polimeri înalți organici care au fost transformați în fire tip mătase din topitură.

Dat fiind că în procedeul de filare din topitură se lucrează fără băi de filare, fiind într-o anumită măsură un procedeu de filare uscată, la care se filează polimer sută la sută, vitezele de tragere pot fi foarte mari, până la 1 000 m/min și chiar mai mult, limita superioară a vitezei de tragere fiind determinată de răcirea firului care iese în stare topită prin filieră.

Formarea fibrelor din topitură poate fi aplicată numai pentru acei polimeri care se topesc și devin fluizi, fără a se descompune, deci se întrebunțează la polimerii a căror temperatură de topire este inferioară temperaturii de descompunere, în special la prelucrarea poliamidelor și poliesterilor — polimeri sintetici eterocatenari.

Probabil principal pot fi prelucrați prin această metodă și unii esteri ai celulozei, îndeosebi triacetilceluloza și etilceluloza, care posedă o stabilitate termică ridicată.

Metoda de filare a fibrei din topitură are o serie de avantaje și dezavantaje, în comparație cu metoda de formare din soluții.

Avantajele sînt următoarele:

1) Simplificarea procedeuului tehnologic prin excluderea tuturor operațiilor legate de obținerea soluțiilor de filare: dizolvarea, filtrarea soluției și îndepărtarea aerului din soluție.

2) Renunțarea la recuperarea solvenților sau la regenerarea componentelor băii de filare.

3) Creșterea vitezei de formare a fibrei; la metoda din topitură este de 3—5 ori mai mare decât viteza de formare a fibrei din soluție.

Dezavantajele metodei:

1) Aparatura folosită este mai complicată, datorită temperaturii ridicate la care se lucrează, în majoritatea cazurilor peste 220—250 °C, precum și necesității de a o menține cu o precizie de $\pm 1^\circ\text{C}$.

2) Se impune ca filarea să se efectueze cu atenție, într-un curent de gaz inert, în general azot purificat de oxigen, pentru a evita oxidarea și degradarea parțială a polimerului la temperaturi înalte.

3) Pînă în prezent, alimentarea cu polimer topit a mașinii de filat nu se face direct dintr-un rezervor central. De aici rezultă imposibilitatea de a prelucra în același timp o partidă mai mare de polimer pe un grup de mașini de filat, așa cum se obișnuiește la formarea fibrelor din soluții. Obișnuit, la filarea din topitură se instalează pe mașina de filat, deasupra fiecărui loc de filare, un buncăr care conține polimer. Din buncăr, polimerul cade pe grătarul de topire, iar de aici masa topită este preluată de pompa de dozaj.

Procesul de formare a fibrelor poliamidice din topitură este determinat de următoarele condiții:

a) Alimentarea individuală a fiecărui loc de filat. Deasupra fiecărui loc de filat se montează un buncăr, în care se încarcă 100—150 kg polimer mărunțit; greutatea litrică a materialului mărunțit este de 0,5—0,6 kg. Această cantitate este suficientă pentru alimentarea filierei timp de 3—10 zile.

b) Grătarul de topire se compune dintr-o serpentină de oțel inoxidabil, fixată într-un vas în formă de ceașcă, care are două racorduri. Prin racordul superior intră fulgii, iar prin cel inferior rășina topită trece la pompele de filat (așa-zisul bloc de pompe). Prin serpentină se trec vapori de dinil. Rășina mărunțită care ajunge la grătarul de topire se topește și curge într-un con de recepție, situat sub sită. În conul de recepție se găsesc 400—500 g de rășină topită, necesară alimentării continue a pompelor de filat. Deasupra grătarului se trece mereu un curent de azot.

c) Masa topită, care curge de pe grătarul de topire, intră într-un bloc de pompe, compus dintr-un cilindru de oțel, în care sînt așezate două pompe de filat, una de presiune și alta de dozare. Pompa de filat introduce masa topită în filieră.

d) Înaintea pătrunderii în filieră, masa topită este supusă filtrării prin site metalice, pe care s-a pus un strat de nisip de cuarț de 8—10 mm grosime. Obișnuit se folosesc trei straturi de nisip de cuarț, fiecare din straturile succesive constînd din granule cu dimensiuni mai mici, obținîndu-se astfel îmbunătățirea eficacității filtrării. Apoi, masa topită trece prin filieră.

e) După filare, șuvițele de rășină topită intră în jgheabul mașinii de filat, unde vin în contact cu un curent de aer rece și se solidifică sub formă de fibre.

f) Fibrele care ies din jgheabul mașinii de filat au o umiditate foarte mică (umiditatea nu trece de 0,1—0,2%). Depunerea fibrelor cu o astfel de umiditate pe bobine nu este indicată, întrucît s-ar electriza puternic.

Printr-o ulterioară umezire treptată a fibrelor, acestea se alungesc și astfel înfășurarea pe bobine devine afinată. De aceea, firul ce iese din jgheabul mașinii de filat trece peste două discuri ce se rotesc, unul inferior, scufundat într-o baie cu apă, și altul superior, scufundat într-o baie cu un agent de înmuiere. Firul care trece deasupra discurilor se umezește și se uleiază parțial, ceea ce ușurează răsucirea și întinderea ulterioară a fibrelor.

În secțiile de filat și răsucit se menține o umiditate redusă a aerului.

În figura 38 dăm schema simplificată a unei mașini de filaj pentru fibre poliamidice. Sus se află buncărul sau rezervorul 1, în care se încarcă rășina. Rezervorul lucrează sub presiune de gaz inert (azot). La partea inferioară a lui se află un grătar electric de topire 2, care transformă rășina într-o topitură ce merge la pompa dozatoare 3. Pompa trimite topitura la filiera 4, cu orificii de 0,25 mm Ø.

Înaintea filierei se află rețele metalice dese, pentru oprirea particulelor solide (ultima filtrare). După filieră, firul intră în camera de filare 5, unde se suflă aer, și apoi în camera 6, pentru răcire. Înălțimea ambelor camere 5 și 6 este de circa 3—3,5 mm. La ieșirea din cameră, firul trece prin dispozitivul de uleiaj 7, pentru îndepărtarea electricității statice și pentru ameliorarea capacității de rebobinaj, trece printre rolele directoare 8 și se înfășoară pe bobina 9.

Firul obținut, după procedeul descris, supus acțiunii formaldehidei la cald, devine mai rezistent, iar pentru hidrofugare se tratează cu derivați ai acidului stearic.

Calitățile fibrei sînt îmbunătățite printr-un tratament cu vapori de apă sau cu sulfat de sodiu. Factorii principali care determină procesul de formare a fibrelor poliamidice din topitură sînt:

- a) viteza de formare;
- b) viscozitatea topiturii;
- c) temperatura de pe grătarul de topire;
- d) temperatura din jgheab;
- e) numărul total și elementar al fibrei.

Viteza de formare a fibrelor din topitură este mult mai mare decît din soluție. Ea depinde de finețea fibrei. Cu cît numărul elementar al fibrei este mai redus, cu atît viteza de filare este mai scăzută. Aceasta se explică prin faptul că în timpul trecerii șuvițelor topite de rășină, care

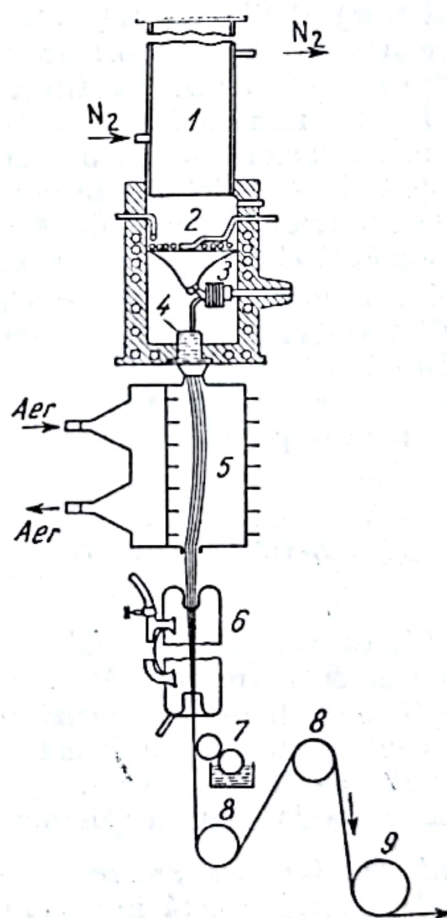


Fig. 38. Mașina de filat (forma simplificată):

1 - rezervor de granule; 2 - grătar de topire; 3 - pompa;
4 - filiera; 5, 6 - camere de filare; 7 - dispozitiv de ulei;
8 - role directoare; 9 - bobina de recepție.

ies din filieră, pe parcursul de la jgheab pînă la bobină, rășina trebuie să se solidifice, pentru ca pe bobină să se înfășoare o fibră formată. Natural că cu cît numărul fibrelor elementare este mai redus, cu atît mai încet se vor solidifica șuvițele de masă topită și cu atît mai mică trebuie să fie viteza de filare.

Temperatura ce trebuie menținută pe grătarul de topire depinde de viscozitatea topiturii la temperatura de topire. Cu cît aceasta este mai

mare, cu atît temperatura de pe grătar trebuie să fie mai mare, pentru a asigura viscozitatea optimă a masei topite, care trece prin filtrele de nisip și orificiile filierei.

Temperatura grătarului este unul dintre factorii principali care determină condițiile de formare a fibrelor. Cu cît este mai ridicată, cu atît este mai mare pericolul unei degradări parțiale a rășinii poliamidice și purificarea azotului de către oxigen trebuie cît mai îngrijit făcută. Oxigenul trebuie să fie sub o concentrație de 0,02%, deoarece la 300–310°C începe degradarea termică și descompunerea rășinilor poliamidice; creșterea temperaturii pe grătar peste 280–290°C nu este admisă.

Cu cît numărul filamentelor elementare este mai mare, cu atît temperatura aerului din jgheab trebuie să fie mai mare.

Numărul total al fibrelor obținute din topitură se poate modifica în limite mult mai largi decît la formarea fibrelor din soluție. Faptul că nu este necesară evaporarea unor cantități mari de solvenți, precum și rezistența și elasticitatea mare a fibrelor obținute determină probabilitatea obținerii atît a monofilamentelor cu numărul 2–3, cît și a unor fire subțiri cu numărul de 300–450, folosite în industria tricotajelor. Numărul fibrilelor poliamidice elementare este de 4 500–3 000. Fibrele pentru scopuri tehnice au numărul elementar mai mic.

La stabilirea numărului total și elementar al fibrelor prelucrate la mașina de filat trebuie să se țină seama că, prin întinderea ulterioară a firelor cu 350–400%, numărul total și elementar crește de 3,5–4 ori. În concluzie, la mașina de filat trebuie să se obțină fibre mai groase decît cele necesare pentru producția finită.

2. PROCEDEE DE FILARE A POLIAMIDELOR

Pentru filarea poliamidelor există următoarele procedee:

- 1) Procedeu de filare cu grătar.
- 2) Procedeu de filare din benzi profilate.
- 3) Procedeu de filare din benzi neprofilate.
- 4) Procedeu de filare directă.

Se va insista în special asupra primului și ultimului procedeu.

Procedeu de filare cu grătar

Principiul metodei constă în aceea că granulele de poliamidă sînt re-topite pe o serpentină de formă spirală, denumită grătar. Topitura formată este împinsă prin intermediul unei pompe cu roți dințate către filieră formîndu-se astfel fire din filamente continue.

Mașina de filat (fig. 39) se compune din două părți suprapuse în spațiu [18].

- a) *Partea de filare cu:*
 - rezervorul de granule 1;
 - grătar de topire 5;

- pompa de filat și dozare 6;
- filiera 8.

b) *Dispozitivul de recepție cu:*

- dispozitivele de tratare 11;
- galete și bobine de înfășurare a firelor 12, 13.

Între partea de filare și dispozitivul de recepție se găsesc canalele de filaj, prin care firele proaspăt filate ajung de la filieră pe bobinele de recepție.

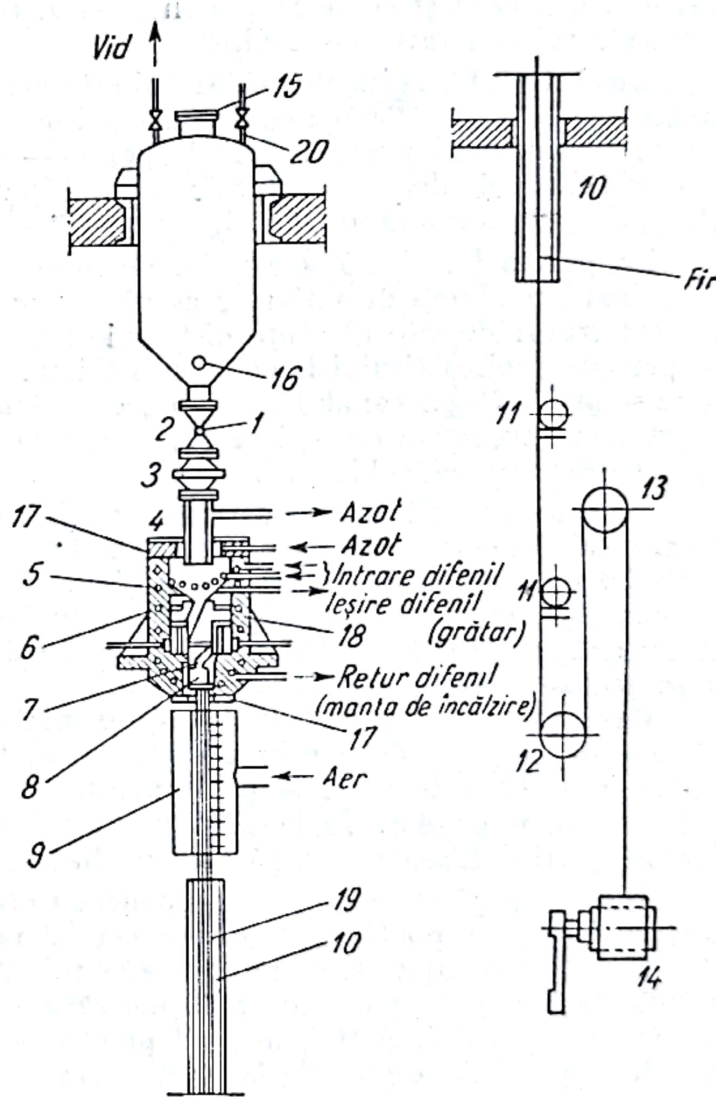


Fig. 39. Instalația de filare mă-tase din granule:

1 — rezervor de granule; 2 — ventil de alimentare; 3 — compensator; 4 — ecluză; 5 — grătar de topire; 6 — blocul pom-pelor (de dozare și filare); 7 — canal de topire spre filieră; 8 — montura filierei și filiera; 9 — conductă de suflare; 10 — conductă de filare; 11 — role pentru tratare; 12 — rolă inferioară; 13 — rolă superioară de întindere; 14 — bobină de filat; 15 — fe-reastră de observație; 16 — strat izo-ator; 17 — manta de încălzire; 18 — fir; 19 — conductă de azot.

Mașina cu grătar în construcția obișnuită cuprinde, în general, 20—24 de locuri de filat, prevăzute cu acționare comună pentru pompele de dozare și pentru bobine.

Fiecare loc de filat are la partea superioară rezervorul pentru granule 1, confecționat din aluminiu sau oțel inoxidabil și astfel dimensionat încât poate cuprinde o cantitate suficientă de granule pentru o durată de fi-lare de 8—10 zile.

Rezervorul este prevăzut cu o conductă de vid și conductă de gaz inert și are un vizor de observație la partea inferioară. El este legat printr-un ventil de ecluza pentru granule prin intermediul unui compensator care are rolul de a echilibra dilatățile părților de aparatură puternic încălzite ce se găsesc deasupra capului de filare.

Capul de filat este format dintr-o manta de încălzire, în care se găsesc grătarul de topire 5 și blocul de pompe. Mantaua se încălzește cu vapori de dinil prin intermediul unei țevi spirale. Capul de filare este cilindric la partea superioară și conic la cea inferioară, cele două părți fiind separate între ele prin grătarul de topire.

Distanța între spiralele grătarului este astfel aleasă încît să nu permită trecerea granulelor. Partea conică a oalei de filat are o flanșă cu care este fixată la blocul de pompe. Ambele pompe — atît cea de presiune preliminară cît și cea de dozare — sînt fixate pe blocul de pompe și legate una de alta printr-un orificiu orizontal.

La partea inferioară a capului de filare se găsește filiera 8, sub care este fixată conducta de suflare a aerului, care prin intermediul unui sistem corespunzător de site filtrante distribuie aerul injectat dintr-o parte, ceea ce permite răcirea firului imediat sub filieră. La această conductă de suflare se mai adaugă canalul de filare, cu o lungime de 3—5 m. Firul vine în atingere cu rolele de ulei 11, apoi este preluat la galețele 12, 13 și apoi se depune pe bobine 14.

Înălțimea totală a unei astfel de mașini, de la podea pînă la capacul rezervorului pentru granule, variază în funcție de lungimea canalului de filat, între 8,5 și 10 m. Instalarea mașinilor în mod rațional se face în așa fel încît, începînd de la partea de sus — în jos —, rezervoarele de granule se fixează cu gîtul în podeaua etajului celui de mai sus al filaturii, pentru a se realiza condiții simple de încărcare.

Capetele de filat sînt fixate de o platformă intermediară, care se găsește deasupra podelei primului etaj al filaturii. Această platformă este astfel aranjată încît pe ea se poate monta destul de comod dispozitivul de acționare a pompelor. În această platformă sînt fixate capetele de filat, iar monturile filierelor se găsesc imediat sub ea.

Înălțimea platformei, față de podeaua etajului I, trebuie astfel aleasă încît filierele să poată fi deservite comod pe dedesubt.

Canalele de filat străpung podeaua primului etaj și se îndreaptă perpendicular în jos spre parter, unde se găsește instalat dispozitivul de înfășurare a firului. Astfel, în mod practic, mașina de filat cu grătar este montată pe două etaje, de la parter peste etajul mediu, pînă la etajul superior.

Acest mod de așezare a mașinilor de filat se întîlnește și la uzina de fibre poliamidice de la Săvinești.

Etajul superior conține în general și instalația de ridicat, care permite transportul butoaielor cu granule de polimer, în mod simplu, la locul de alimentare a rezervoarelor mașinilor de filat.

În figura 40 se dă schematic capul de filare S S K — 2014 folosit în țara noastră.

Din punct de vedere constructiv, capul de filare SSK—2014 cuprinde perfecțiunile tehnice necesare pentru obținerea unor fire de mătase relon, de calitate superioară.

În principiu, procesul tehnologic la această instalație este asemănător cu filarea cu grătar, diferind doar din punct de vedere constructiv. Aici, grătarul sau grila de topire este înlocuită cu o stea de topire.

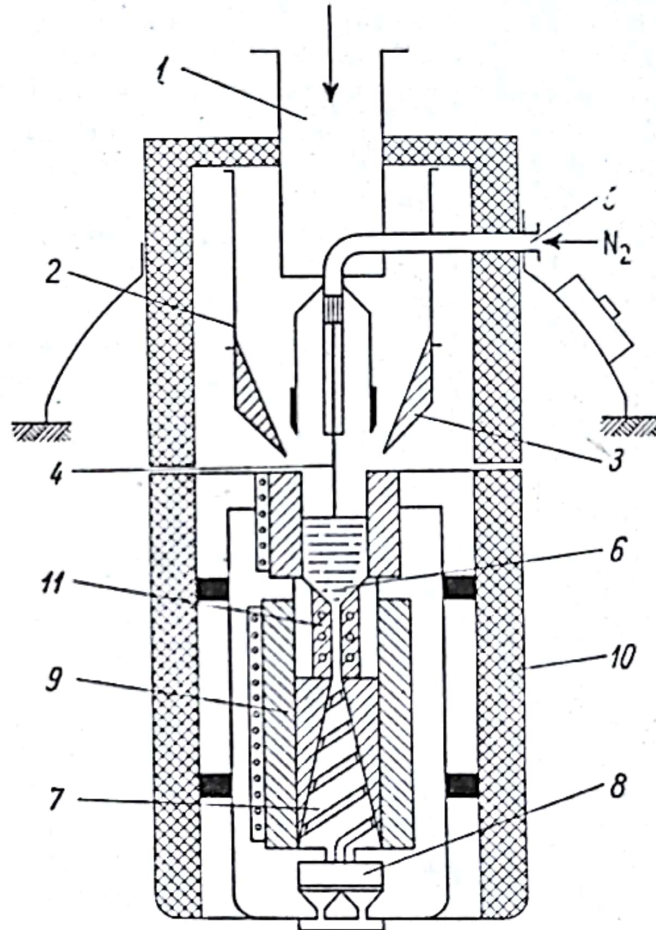


Fig. 40. Schema capului de filare SSK—2014:

1 — alimentarea; 2 — steaua de topire; 3 — clopot de repartizare a granulelor pe stea; 4 — știft de nivel; 5 — alimentarea cu azot; 6 — colector; 7 — conul melc pentru topitură; 8 — filiera; 9 — sistemul de încălzire a conului; 10 — izolația termică; 11 — blocul pompelor.

Nivelul topiturii din colector este reglat prin intermediul unui relee electromagnetic, care comandă încălzirea stelei și implicit debitul ei de topire.

Blocul pompelor cuprinde numai o singură pompă de dozare, dar în plus față de capul de filare cu grătar de topire are un con de încălzire ulterioară, ce prezintă un filet pe suprafața sa, încât topitura ce merge la filieră, pe lângă încălzirea suplimentară ce o primește, curge într-un debit constant.

Pe lângă reglarea riguroasă a temperaturii topiturii, la acest cap de filare se atinge temperatura după trei încălziri succesive, temperatura finală fiind dată polimerului în zona în care staționează cel mai puțin, astfel încât se evită o eventuală degradare termică a polimerului.

Din steaua de topire, polimerul curge într-un con de recepție, apoi printr-o conductă topitura este transportată la pompa de filare cu roți dințate, care o trimite mai departe peste un dispozitiv de temperare, numit încălzitor ulterior, prin filtru și filieră. Firele trec pentru răcire uniformă prin conducta de suflare cu aer, apoi prin cel de filare de 3—5 m și sînt bobinate. Alimentarea cu curent electric, sistemul indicator și reglarea funcționării capului de filare se face de un dispozitiv electric. Steaua de topire este confecționată din aliaj crom-nichel, pompa de filare din oțel cu crom, iar izolarea termică a capului de filare în mantaua de izolare se face din o foiță de aluminiu denumită Alfol.

Blocul de filare este format din 3 părți: conul de recepție, blocul pompei și blocul dispozitivului de încălzire ulterioară.

Date de exploatare:

Distanța între capetele de filare, minimum 400 mm.

Debitul de topire 10—45 g/min.

Tipurile de pompă ce se pot întrebuița . . . 0,6—1,2—2,4—3,0 cm³/rot.

Puterea benzilor de încălzire a grilei în total 600 W.

Puterea de încălzire a benzilor conului de recepție 120 W (tensiunea reglabilă 0—220 V).

Puterea benzii de încălzire a blocului —300 W la bază și 220 W la vîrf.

Ø filierei 52 mm.

Filiera. Toate piesele dispozitivului de înșurubare a duzei trebuie curățate cu grijă. Filiera se controlează la microscop în ceea ce privește respectarea dimensiunilor orificiilor și se va așeza în dispozitivul de înșurubare împreună cu garniturile flexibile de aluminiu cu $\varnothing 59 \times 12 \varnothing \times 1$ mm; 3 filtre $\varnothing 59$ mm, filtrul superior cu sita grosieră în sus, cel central și inferior cu sita mai rară spre duze. Filtrul superior servește la filtrare prealabilă, cel central și inferior ca filtre principale.

Garniturile de aluminiu — azbest $\varnothing 77 \times \varnothing 68 \times 2,5$ mm — se așază pe dispozitivul de înșurubare a duzei și toate piesele se vor așeza în preîncălzitor cu dispozitivul de înșurubare și inelul de presiune. Temperatura preîncălzitorului se va regla cu 10°C mai sus decît temperatura de filare (temperatura blocului).

Sistemul de topire este înconjurat de două benzi de încălzire cilindrice, cu rezistență. Acestea sînt instalate fiecare pentru o putere de cîte 300 W la 220 V.

Baza de încălzire a conului de recepție este echipată cu o înfășurare de încălzire de 120 W, ce se reglează de un transformator de reglare, cu miezul inelar.

Cu ajutorul benzii de încălzire a blocului, care înconjură blocul cilindric al pompei și al duzei, temperatura de filare se menține constantă. Această bandă este încălzită cu rezistență electrică de 300/250 W, din care una este conectată pentru sarcina de bază 300, pe cînd cealaltă bobină lucrează pentru sarcina de reglare.

Durata de funcționare normală pentru duzele de filare dela capul de filare 2014 este de 72 ore.

Numărul orificiilor duzei depinde de produsul final dorit; (de exp. 30/6 cere un număr de 6 orificii).

Pentru înțelegerea mai temeinică a procedurii de filare al mașinii cu grătar, se va urmări după figura 41 (a și b) și figura 42:

- a) modul de funcționare al grătarului de topire [23];
- b) montura filierei.

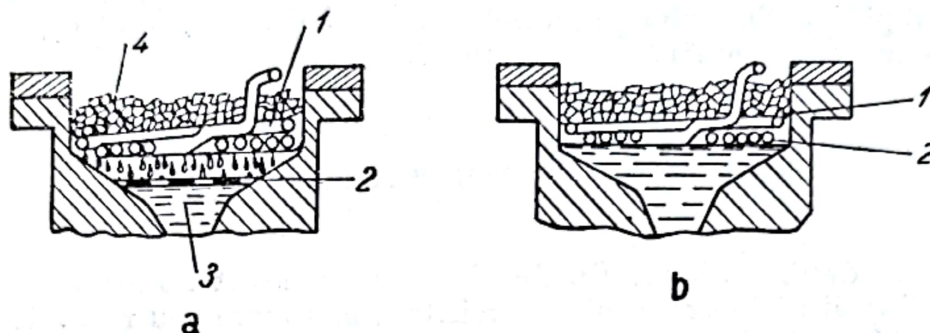


Fig. 41. Funcționarea grătarului de topire:

- 1 — grătar de topire; 2 — nivelul topiturii; 3 — rezervorul topiturii; 4 — granule de polimer;
- a — granule care se topesc, umplerea pilniei sub grătar; b — pilnie umplută, topitura a ajuns până la grătar; 1 și 2 — grătar de topire.

Curățirea monturii filierei necesită de cele mai multe ori arderea sau fierberea în HNO_3 , în cazul când se folosește pentru montură oțel rezistent la acizi. Plăcile-filieră se curăță aproape numai prin fierbere în HNO_3 ,

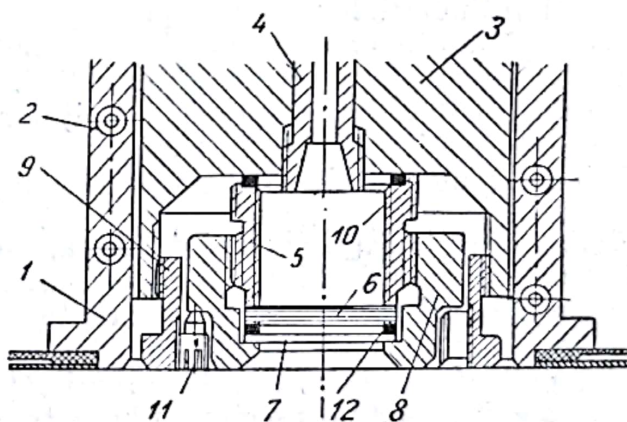


Fig. 42. Montura filierei:

- 1 — mantaua de încălzire; 2 — țevi de încălzire; 3 — blocul pompei;
- 4 — coloana de aducere a topiturii; 5 — cilindru de presiune;
- 6 — sitele-filtre; 7 — placa filierei; 8 — cilindru exterior; 9 — inel de etanșare;
- 10 — șuruburi de fixare; 11 — șuruburi de fixare; 12 — inel de etanșare.

spălare ulterioară cu apă și acetonă sau alcool metilic, înainte de o nouă utilizare și verificarea curățirii la microscop.

Procedul de filare directă. Dintre cele patru variante de filare din topitură folosite în prezent pe scară industrială se utilizează și filarea din granule și polimerizarea și filarea continuă.

Procedeele de filare din bandă, care au fost utilizate numai pentru fibre poliamidice, deși sînt mai simple, au fost complet părăsite din cauza dezavantajelor pe care le prezintă, și anume:

- a) Dificultăți foarte mari la calibrarea perfect uniformă a benzii și la extragerea monomerului nepolimerizat din bandă (pentru policaprolactamă).

b) Neuniformitatea fibrelor rezultate. Filarea din bandă necalibrată presupune utilizarea unor pompe de dozare și n-a fost aplicată decât pentru filarea fibrelor scurte. Prin procedeul polimerizării și filării continue s-a eliminat extruderea polimerului sub formă de bandă și retopirea.

Din aceste motive vom reține doar procedeele filării din granule și ale polimerizării și filării continue întrebuințate în industria noastră, cu excepția topirii polimerului; procesele filării și preluării firelor pe bobine sînt asemănătoare pentru ambele procedee.

3. PRELUAREA FIRULUI PE BOBINE

Imediat după formare, fibrele sînt perfect uscate. Datorită faptului că toți polimerii filabili au o higroscopicitate mai mare sau mai mică (între 0,5—5%), fibrele la ieșirea din filieră pot absorbi umiditate și se pot alungi treptat. În acest caz, bobina se va afîna, fibrele vor aluneca și se vor încălci, deci vor apărea dificultăți în operațiile tehnologice ulterioare. De aceea se impune reglarea umectării fibrelor pînă la umiditatea de echilibru, cu cea a mediului înconjurător. De aici și necesitatea condiționării aerului în aceste secții.

O altă posibilitate de a rezolva această problemă este aplicarea unei pelicule perfect hidrofobe la suprafața filamentelor. În felul acesta, pînă în momentul întinderii lor nu vor putea absorbi umiditatea, evitîndu-se condiționarea sălilor în care sînt montate mașinile de bobinare și realizîndu-se astfel o economie importantă de investiții.

De aceea, pentru a corespunde condițiilor tehnice, fibrele, înainte de a fi preluate pe bobine, trec printr-un turn de condiționare și peste rolele de condiționare, uleiare și conducătoare de fir spre bobină.

a) *Condiționarea.* La ieșirea din filieră, fibrele ce se găsesc în stare termoplastică trebuie solidificate și umidificate. Condițiile în care se realizează aceste operații influențează uniformitatea fineții fibrelor elementare și capacitatea lor de a se întinde. Solidificarea și umidificarea necorespunzătoare pot influența defavorabil proprietățile fizico-mecanice ale fibrelor. Pentru a evita aceste consecințe, fibrele trec printr-o zonă condiționată.

Turnul de condiționare are forma unei țevi metalice sau a unei nișe dreptunghiulare, în interiorul căreia fibrele sînt suflate cu un curent de aer condiționat din punctul de vedere al temperaturii și umidității (20—30°C, $\varphi = 60 - 70\%$). Timpul de contact al fibrelor cu aerul condiționat este în funcție de natura și finețea fibrelor.

Curentul de aer trebuie reglat astfel încît să supună fibrele unei răciri uniforme, fără vibrație. Debitul aerului trebuie măsurat periodic și reglat după necesitate. Se recomandă de asemenea, în unele cazuri, folosirea unui curent de aer umidificat.

Condiționarea poate fi realizată numai în turn și continuată și pe rolele ce antrenează apa sau emulsiile apoase ale altor substanțe capilar active.

Fibrele nailon se condiționează numai în turnul de condiționare; cele de relon, ce conțin o anumită cantitate de monomer, se condiționează în turn și pe prima rolă a mașinii de filat.

b) *Uleiirea* [22] se realizează pe rola corespunzătoare a mașinii de filat. Prin această operație se urmărește:

- unirea tuturor filamentelor firului pentru a micșora eventualitatea ruperii lor în operațiile ulterioare și pentru a fi supuse la un efort cât mai uniform distribuit în timpul bobinării și întinderii;

- firul să aibă o suprafață cât mai netedă;

- micșorarea încărcării cu electricitate statică a filamentelor.

Uleiirea poate fi realizată cu emulsii apoase sau cu soluții de hidrocarburi superioare. În majoritatea cazurilor se utilizează însă emulsii apoase.

Sistemele de uleiire sînt formate din:

- uleiuri vegetale sau minerale;

- produse sintetice — cation active;

- emulgatori;

- substanțe cu activitate antistatică.

Datorită dependenței rețelei sistemului de uleiire și gradului de uleiire de un număr de factori atît de mare și de variat, alegerea justă a acestor parametri este foarte dificilă.

c) *Bobinarea și viteza de filare*. După uleiire, filamentele sînt conduse spre bobină prin intermediul a două role conducătoare, al căror diametru diferă (ultima avînd diametru mai mare), pentru a menține firul într-o stare permanent tensionată.

Structura înfășurării firului pe bobină, adică bobinarea, influențează în mod direct calitatea și productivitatea operațiilor ulterioare de prelucrare a fibrelor (întinderea și rebobinarea).

Tehnologia bobinării corespunde cerințelor tehnice dacă bobina rezultată îndeplinește unele condiții, dintre care cele mai importante sînt:

- să aibă o înfășurare compactă;

- structura înfășurării să fie perfect uniformă;

- să nu aibă la suprafață puf rezultat din filamente rupte;

- să nu fie înfășurate fire în afara limitelor conice ale bobinei;

- să aibă cît mai puține noduri, deci să se realizeze un minim de întreruperi ale filării.

Aceste defecțiuni pot apărea din nerespectarea unor normative tehnologice, ca: neschimbarea filierelor defecte, nerespectarea condiționării și climatizării, defectuoasa alegere a compoziției băilor de uleiire și umidificare, funcționarea defectă a conducătorului de fir sau fixarea greșită a bobinei.

Bobinele utilizate la filarea din topitură sînt din carton presat bachelizat. Lungimea bobinei variază între 180 și 220 mm, iar ϕ între 140 și 180 mm. Cu cît lungimea și diametrul bobinei sînt mai mari, cu atît se poate bobina o cantitate mai mare de fir pe bobină și cu atît bobinele la mașina de filat și de întins trebuie schimbate mai rar. De asemenea se micșorează și numărul de bobine ce se află în circuitul de fabricație, cum și necesarul de

muncitori. De obicei, pe o bobină se înfășoară circa 1,2 — 2,8 kg fir. În timpul schimbării bobinelor, firele se depun pe rola conducătoare. Există și posibilitatea de a prevedea pentru fiecare loc de filare două bobine. În acest caz, în momentul încărcării unei bobine, filamentele sînt înfășurate pe a doua. Astfel scade cantitatea de deșeuri, dar se mărește gabaritul mașinii. Bobina cu material primește mișcare de rotație prin fricțiune de la un ax central al mașinii de filat. Acest procedeu nu poate fi utilizat la filarea fibrelor artificiale, deoarece rezistența lor la frecare este mică și ar apărea întreruperi foarte dese. Datorită proprietăților fizico-mecanice superioare ale fibrelor sintetice, aici se poate utiliza acest procedeu care simplifică construcția mașinii de filat. Mașina de filat nu mai trebuie să dispună de un dispozitiv mecanic de variație automată a numărului de ture pe minut al bobinei. În funcție de grosimea stratului de fir bobinat, variația se realizează de însuși sistemul de mișcare al bobinei prin fricțiune.

Cum viteza de filare atinge valori de 800—1 200 m/min, conducătorul de fir trebuie să facă un număr de 80—150 de mișcări duble pe minut. De aici decurge necesitatea unei construcții solide și corecte a conducătorului de fir. Unele mașini de filat din topitură nu au conducătoare de fir. Bobinarea ordonată a firului se realizează în acest caz cu ajutorul unor role de fricțiune cu șanțuri în cruce, care îndeplinesc și rolul de conducător de fir.

Axul principal al rolelor de fricțiune primește mișcarea de la un motor, prin intermediul unui reducător, care permite variația vitezei de filare pe un interval mare, între 400 și 1 200 m/min.

După ieșirea din filieră, în drumul pe care-l parcurg firele pînă la depunerea pe bobină, trecînd peste rolele de condiționare și peste cele conducătoare, sînt supuse unei întinderi, așa-numita întindere la filieră I_f [7], care se calculează cu formula:

$$I_f = \frac{V_f}{K},$$

în care V_f este viteza de filare, iar:

$$K = \frac{Q}{S} = \frac{Q \cdot 4}{Z \cdot \pi d^2},$$

Z — numărul de orificii al filierei,

în care:

Q este volumul de topitură extras într-un minut;

S — suprafața totală a orificiilor filierei.

Q — se determină după relația:

$$Q = \frac{V_f \cdot K_u \cdot K_e \cdot 100}{N \cdot \gamma \cdot \alpha},$$

în care K_u este un coeficient a cărui valoare este în funcție de umiditatea condiționată a firului (de exemplu, pentru umiditatea de 2%, $K_u = 0,98$).

K_e — gradul de întindere la care sînt supuse firele la mașinile de întins;

N — numărul metric al firului după întindere;
 γ — greutatea specifică a topiturii polimerului respectiv, în gf/cm^3 .
 α — procentul de polimer conținut în topitura (pentru polimerii ce conțin monomeri nepolimerizați, de exemplu, policaprolactama).

Fenomenul de întindere are loc în firul în stare încă plastică, într-o perioadă de timp foarte scurtă, de ordinul secundelor, pentru că firul se solidifică încă în conducta de filare.

Gradul de orientare a macromoleculelor în fir în timpul filării este în funcție de viteza de filare, ceea ce este demonstrat de faptul că, o dată cu creșterea vitezei de filare, se micșorează gradul de întindere optim la care sînt supuse firele în operația ulterioară de întindere.

INSTALAȚIA DE FILARE PENTRU FIBRE SCURTE RELON

Instalația se compune din patru sisteme de filare, așa-numita grindă de filare, fiecare din ele fiind prevăzută cu șase locuri.

Un loc de filare se compune dintr-un sistem de încălzire, din pompa de filare cu un debit de $9 \text{ cm}^3/\text{rot}$ și din duza de filare, care are formă dreptunghiulară. Pompele de filare sînt antrenate de un ax telescopic, cu ajutorul unui motor trifazat, cu angrenaj de reglare. Grinda de filare este prevăzută cu o manta de izolare din fibre poliesterice armate cu sticlă. Un condensator captează vaporii de monomer aspirați de diferite grinzi de filare, iar un cazan pentru vaporii de dinil încălzit prin inducție asigură încălzirea întregii instalații.

Firele ce ies din duzele dreptunghiulare se întăresc în aer și sînt conduse în sala de bobinare, unde sînt înfășurate pe bobine.

Înainte de filare, conductele tehnologice și grinziile de filare se curăță cu un solvent, cum ar fi tetracolorura de carbon sau triclorura de etilenă.

Firele ieșite din jgheabul de filare sînt presate ușor de dispozitivele de conducere a firelor pe rolele de umezire și preparație, apoi sînt trase de două role pentru schimbarea direcției și sînt înfășurate pe bobine. De fiecare loc de filare în funcțiune se face o bobină scurtă, căreia i se efectuează un control al titrului.

Durata de funcționare a unei duze depinde de debitul și de compoziția topiturii și este, după date practice, între 50 și 80 de ore.

Bobinele rezultate se așază pe un stelaj dublu — ce lucrează pe ambele părți —, pe 5 rînduri suprapuse. Fiecare fir de pe bobină trece peste o serie de conducătoare de fir și se întâlnește cu restul firelor de pe linia respectivă, într-o panglică. Cele două panglici corespunzătoare celor două părți de stelaj se unesc într-un canal colector de porțelan, cu un inel de V_2A , formînd cablul care trece printr-un orificiu inelar din zid în secția de finisaj al celofibrei relon.

Parcurgînd peste așa-numitul duo de întindere I și II, peste dispozitivul de aburire încălzit electric și cu vaporii de apă, peste duo de întindere III,

mașina de spălare cu apă caldă, cablul trece la tratarea cu apă demineralizată și aer comprimat. Urmează tratarea cu soluție de avivaj, uscarea peste tambure încălzite, răcirea peste tamburul răcit cu apă rece, trecerea peste trio de întindere, dispozitivul de întindere și ondulare și este cules în câni de aluminiu perforate, care sînt introduse în autoclave cu comandă automată, pentru presiune și temperatură, în scopul fixării undulațiilor.

TABELA 20

Regimul de fixare în autoclavă la temperatura de 120°C și presiunea de 1 kg/cm²

Condițiile de lucru	Timpul util, min
vid	5
abur	5
vid	5
abur	20
vid	25

Rețeta de spălare

2 kg. Detersin la 24 ore

Rețeta avivaj concentrație 50%

10 l apă caldă

0,18 kg sodă calcinată

3,00 kg alcool gras sulfonat

1,36 kg oleină se agită foarte bine și se adaugă

1 l ulei de ricin.

După fixare urmează tăierea benzii, apoi un exhaustor trece materialul într-o ladă de amestec pentru defibrare, este transportat la un sistem de carde și rezultă un sul de material denumit cojoc sau pătură, de pe care un sistem de perii scoate fibrele și un ventilator le transportă la presare în baloturi.

1. INSTALAȚIILE ANEXE ALE FILATURII

Aceste instalații, atît cea de încălzire cît și instalația de purificare a azotului sînt necesare pentru filarea cu grătar și pentru polimerizare. La filarea în bandă și la procedeul direct de filare, aceste instalații pot lipsi.

1) *Încălzirea mașinii de filat.* Ca agent de încălzire se întrebuițează dinilul, care fierbe la 256—257°C și ai cărui vapori permit transmiterea temperaturilor de filare ridicate, la presiuni care reprezintă numai 1/10 din presiunile de saturație ale apei pentru același domeniu de temperatură. Prin ridicarea presiunii, temperatura vaporilor de dinil poate atinge 400°C (fig. 43).

În diagrama alăturată este redată curba de temperatură—presiune a dinilului [24].

În general, la încălzirea mașinii de filat cu grătar se aplică principiul termosifonului.

Dinilul se evaporă într-un cazan electric, care în cazul alimentării unei singure mașini de filat (20—24 de locuri de filare) are 2—3 m³, iar vaporii de dinil se scurg prin conducta principală în mantalele de încălzire și în grătarele de topire a locurilor de filare. Conducta de retur are o oarecare

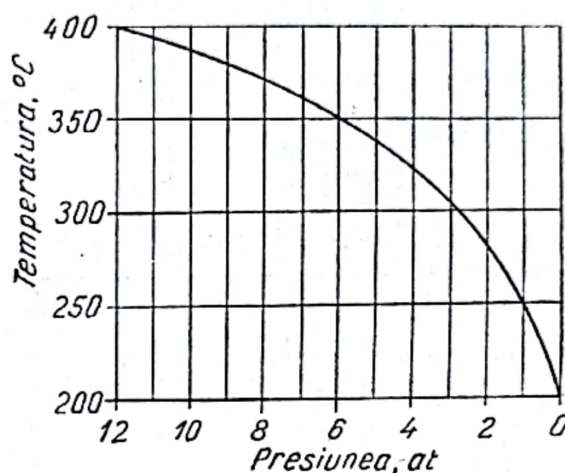


Fig. 43. Curba de temperatură-presiune pentru amestecul eutectic de dinil.

pantă, care previne posibilitatea stagnerii lichidului. Conducta de tur și conducta de retur sînt legate direct una cu cealaltă, prin intermediul unui ventil, ele deci pot, în caz de necesitate, să fie scurtcircuitate.

Alimentarea mantalelor de încălzire ale capetelor de filare cu vaporii de dinil se face în mod direct prin racordurile de distribuție, în timp ce la racordul de la grătarul de filat este prevăzut un ventil, atît la tur cît și la retur. Aceasta este necesar pentru a putea opri încălzirea grătarului și a desface legătura cu cele două conducte, la schimbarea capului de filat.

Practic, dintr-un cazan cu dinil se încălzesc 2—3 mașini.

Reglarea temperaturii necesare pentru filat se face în coloana principală de tur, și anume înainte de intrarea în coloana care urcă vertical la mașina de filat și care se găsește la 6—8 m deasupra rezervorului cu dinil.

Cazanul de încălzire cu dinil este prevăzut cu ventil de siguranță, cu manometru, și este legat direct cu un rezervor de alimentare, astfel construit încît prin intermediul lui sistemul să poată fi alimentat cu dinil proaspăt, îndată ce pierderile de neînăturat, în cursul funcționării instalației, trebuie compensate. Acest rezervor de alimentare este legat cu conducta de retur a condensatului, astfel încît se poate introduce dinil în cazan direct prin conducta de condensat, în timpul funcționării acestuia.

La punerea în funcțiune a unui sistem de încălzire cu dinil se recomandă a pune sub vid întîi întreg sistemul de conducte și a începe încălzirea dinilului numai după aceea. Instalația de încălzire din figura 44 este prevăzută cu un racord de dezaerare 12, situat în punctul cel mai înalt al conductei principale de vaporii.

La construirea și montarea unei instalații de încălzire cu vaporii de dinil, a mașinii de filat, trebuie acordată o deosebită atenție etanșeității întregului sistem de conducte. Deși vaporii de dinil, care ajung prin neetanșeități în spațiul de lucru în concentrații reduse, nu sînt otrăvitori, totuși mirosul lor este neplăcut și poate produce, în caz că persistă, dureri de cap.

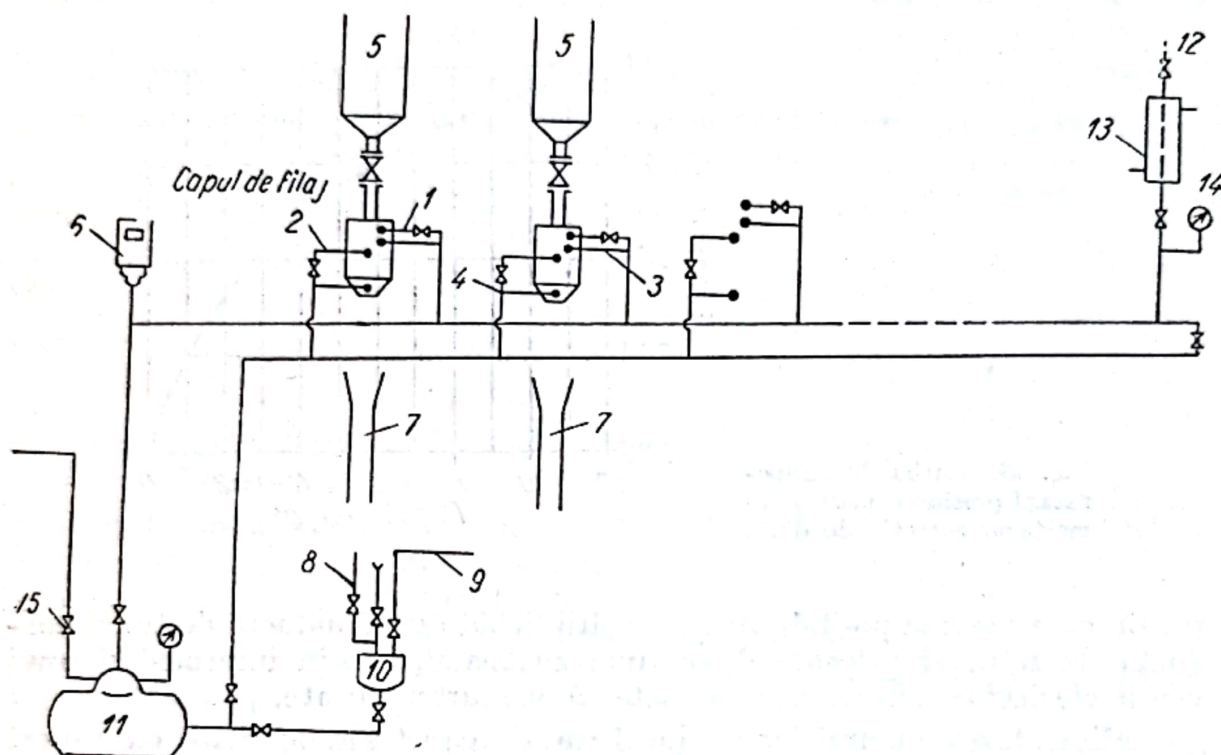


Fig. 44. Schema instalației de încălzire a mașinii de filat cu grătar:

1 — conducta de alimentare cu vaporii de dinil a grătarului; 2 — conducta de retur a vaporilor de dinil de la grătar; 3 — conducta de alimentare cu vaporii de dinil a mantalei de încălzire; 4 — conducta de retur a vaporilor de dinil de la mantala de încălzire; 5 — rezervor de granule; 6 — aparat de măsură și reglare a temperaturilor; 7 — conductă de alimentare; 8 — racord de aerisire; 9 — aer sub presiune; 10 — rezervor de alimentare; 11 — rezervor pentru amestec de dinil; 12 — racord de aerisire; 13 — refrigerent cu reflux; 14 — manometru; 15 — ventil de siguranță.

Aplicarea încălzirii electrice a grătarelor dă rezultate bune în special la filatul granulelor de relon, cu un conținut foarte redus de monomer, adică în cazul obținerii mătășii, așa cum se face la noi în țară.

2) *Instalația de purificare a azotului.* Azotul din comerț conține circa 1% oxigen, și pentru utilizarea lui drept gaz inert, la filarea poliamidelor este necesară o purificare. În acest scop, azotul din butelii se trece împreună cu un curent de hidrogen peste răzătură de cupru, încălzită la 480—530°C, și astfel oxigenul este fixat sub formă de oxid de cupru de către cupru încălzit la roșu-închis. Hidrogenul adăugat în azot reduce din nou oxidul de cupru format.

Pentru a asigura reducerea în bune condiții a oxidului de cupru format este necesar a se introduce hidrogen într-un mic exces, calculat după relația:

$$Q_H = \frac{2 \cdot C_o Q_N}{100} + 2\%,$$

în care :

Q_H este debitul de hidrogen, în l/min;

C_O — conținutul de oxigen în azot, în % ;

Q_N — debitul de azot, în l/min.

Apa care rezultă se îndepărtează din sistem. O instalație de purificare a azotului, bazată pe principiul arătat, este reprezentată schematic în figura 45.

De la butelia cu azot 1, azotul nepurificat trece prin ventilul de reducere 2 și prin conducta 3, la soba de contact 7. La conducta 3 se racor-

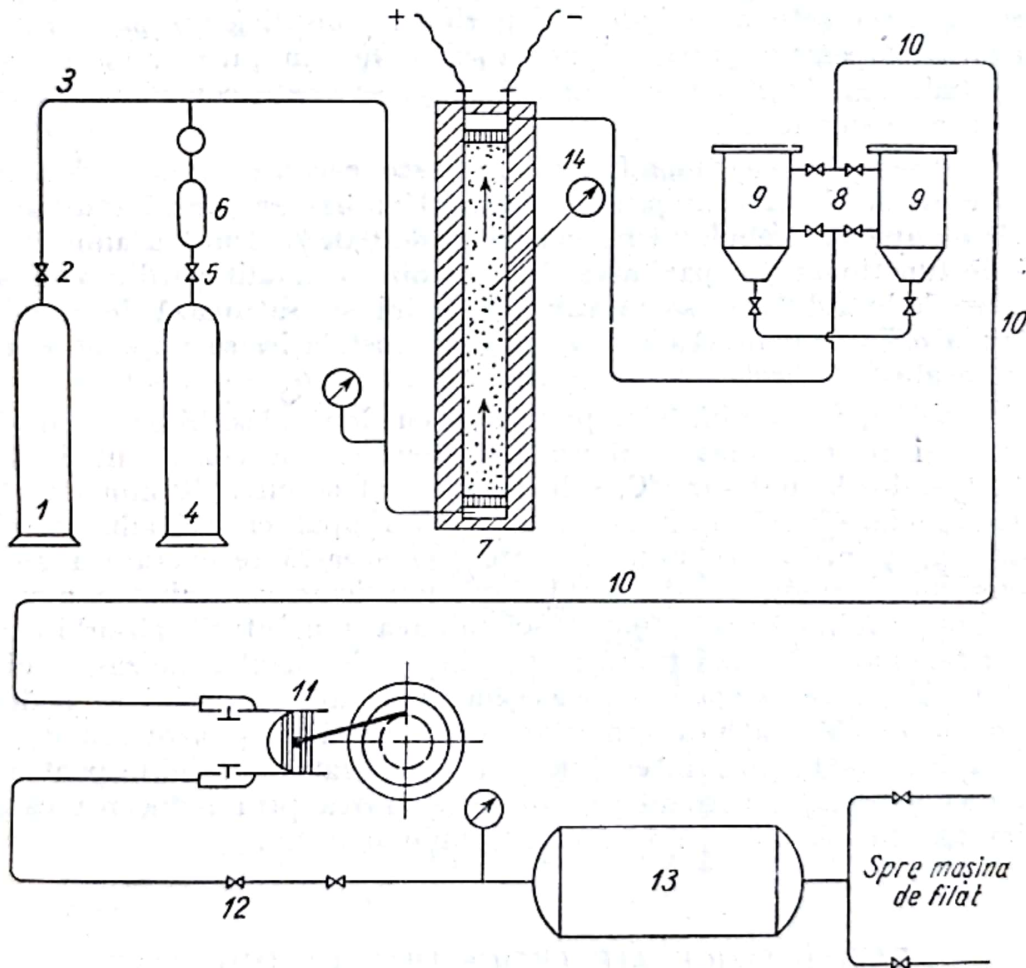


Fig. 45. Schema instalației de purificare a azotului :

1 — butelie de azot; 2 — ventil de reducere; 3 — conducta spre soba de contact; 4 — butelia de hidrogen; 5 — ventil de reducere; 6 — aparat de măsură; 7 — sobă de contact cu cupru; 8, 9 — instalație de deshidratare; 10 — conducta pentru purificat azotul; 11 — compresor; 12 — ventil de reținere; 13 — rezervor pentru azot purificat; 14 — termometru.

dează conducta de introducere a hidrogenului din butelia de hidrogen 4, prin ventilul de reducere 5, și aparatul de măsură 6. De la soba de contact 7, conducta de azot trece la uscătorul 8 și de acolo, prin conducta 10, la compresorul 11. De aici, azotul purificat și comprimat este condus

peste ventilul de reținere 12, la rezervorul 13, din care se alimentează cu azot purificat mașina de filat. Soba de contact 7 este umplută cu răzătură de cupru, cât se poate de fină și de voluminoasă, și este încălzită electric din exterior. Temperatura sa interioară este reglată la 480—530 °C, așa încât să permită realizarea fără dificultăți a reacțiilor descrise mai sus, de fixare a oxigenului din azot și de reducere, cu ajutorul hidrogenului, a oxidului de cupru format.

Apa care se formează în soba de contact este reținută în recipientul 8, umplut cu bucăți de hidroxid de sodiu solid, așa fel încât la mașina de filat să ajungă absolut uscat.

Controlul azotului purificat se face prin introducerea în circuit a unui vas spălător pentru gaze, în care se găsesc bucăți de fosfor alb în apă. Formarea unei cețe albe indică o purificare insuficientă a azotului, fie din cauza temperaturii prea scăzute a sobei, fie din cauza unui adaos prea mic de hidrogen. Dacă nu se formează ceața se poate conchide că epurarea azotului este suficientă.

Pentru a verifica buna funcționare este necesar ca la perioade bine stabilite să se determine și umiditatea. Umiditatea azotului în absorbitoare de apă nu trebuie să fie mai mare de 0,01%. După o anumită perioadă de funcționare, capacitatea de absorbire a umidității din azot scade, deoarece hidroxidul de sodiu sau silicagelul se saturează în umiditate. Pentru a asigura o funcționare normală a instalației se impune să se regenereze absorbitoarele.

De obicei, instalațiile sînt prevăzute cu două absorbitoare care funcționează și se regenerează alternativ. Regenerarea constă în încălzirea absorbitoarelor la 100—150 °C, sub vid înaintat de circa 10 mm Hg. Regenerarea unuia din absorbitoare se face în timpul cît celălalt absorbitor asigură funcționarea. În cazul în care nici această regenerare a absorbitoarelor nu este suficientă, azotul după purificare conținînd o umiditate peste limita admisă, se impune schimbarea umpluturii absorbitoarelor. Același fenomen de îmbătrînire se produce și în cazul catalizatorului, dar la intervale de timp mai mari. Regenerarea catalizatorului se realizează prin reducerea lui cu hidrogen (fără a se introduce și azot) cu un debit de circa 100—300 l/min, în condițiile de temperatură stabilite pentru procesul de purificare. În cazul în care regenerarea prin reducerea catalizatorului nu dă rezultate, se impune schimbarea lui.

BAZELE FIZICE ALE PROCESULUI DE ÎNTINDERE

Fibrele sintetice filate din topitură sau soluție prezintă după filare alungiri foarte mari, care pot ajunge în anumite condiții la valoarea de 1 000% și rezistențe scăzute la diferite solicitări de întindere, frecare, îndoire etc., cu alte cuvinte nu sînt materiale cu proprietăți textile adecvate prelucrării în industrie. Numai fibrele sintetice întinse au valoare de utilizare, întrucît prin acest proces se mărește rezistența fibrei la diferite

solicitări și se îmbunătățește stabilitatea ei la acțiunea agenților fizici, chimici și atmosferici.

Procesul de întindere, datorită influenței hotărâtoare pe care o are asupra proprietăților fizico-chimice ale fibrelor sintetice, a fost mult cercetat pentru elucidarea teoretică a fenomenului ce se produc în timpul acestei operații.

Pentru polimerii cristalini, modificările care au loc în timpul întinderii sînt legate de structura acestor compuși macromoleculari, care au forma unor rețele cristaline, întrepătrunse de spații amorfe, prin intermediile cărora sînt legate rețelele cristaline.

Prezența rețelor cristaline la polimerii filabili cristalini poate fi pusă în evidență fie prin cercetările microscopice fie pe baza studiilor cu raze X.

În timpul întinderii, rețelele cristaline își modifică poziția, distribuindu-se în sensul axei fibrei întinse. Modificarea poziției este însoțită de o deranjare a structurii cristaline, urmată, datorită întinderii, de o recristalizare.

În felul acesta, spațiile amorfe care leagă între ele rețelele cristaline vor lua o poziție asemănătoare acestora și cristalinitatea polimerului crește.

Dăm în figura 46 poziția catenelor macromoleculare într-un polimer întins și neîntins care conține zone amorfe.

În cazul polimerilor amorfi, paralelizarea catenelor macromoleculare realizată prin operația de întindere nu duce la formarea rețelor cristaline, ci la orientarea puternică a lanțurilor macromoleculare. Catenele liniare ale polimerilor filabili sînt legate între ele prin valențe secundare destul de puternice, în majoritatea cazurilor legături de hidrogen.

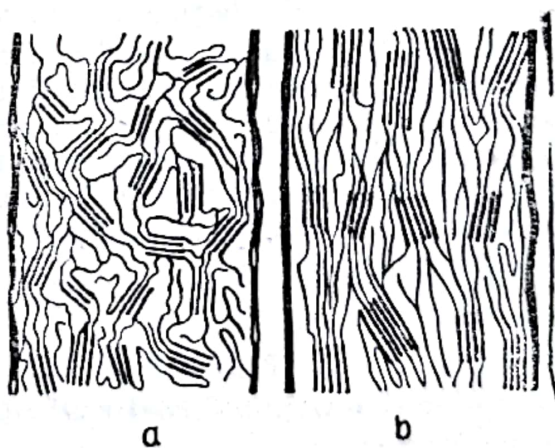


Fig. 46. Poziția catenelor macromoleculare dintr-un polimer orientat (b) și neorientat (a).

Prin întinderea polimerilor înalți se realizează o paralelizare și orientare a lanțurilor macromoleculare în direcția de tensionare a polimerului. Paralelizarea și orientarea catenelor macromoleculare determină o micșorare a distanței dintre macromoleculele polimerului pînă la ordinul de mărime de circa 2—3 ori. Ca urmare a acestui fapt, în cazul polimerilor care conțin grupe funcționale polare, ca: OH, COOH, NH₂, COR etc., în urma întinderii apare posibilitatea realizării unor noi legături secundare (legături de H) între macromolecule.

De o deosebită importanță este uniformitatea procesului de întindere care determină omogenitatea structurii fibrei. Neuniformitatea întinderii duce la modificarea alternanței zonelor amorse în fibrele sintetice și modifică neomogen structura fibrei respective. Aceasta aduce după sine, pe lângă variații de finețe, și o comportare diferită în cursul tratărilor ulterioare (în special la fixare și vopsire), fapt care scade foarte mult valoarea

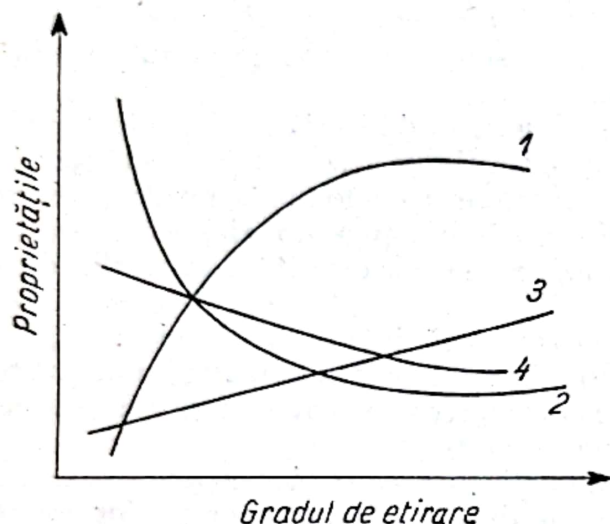


Fig. 47. Modificarea proprietăților fibrelor în urma întinderii;

1 - rezistență; 2 - alungire; 3 - densitate; 4 - titrul în denier.

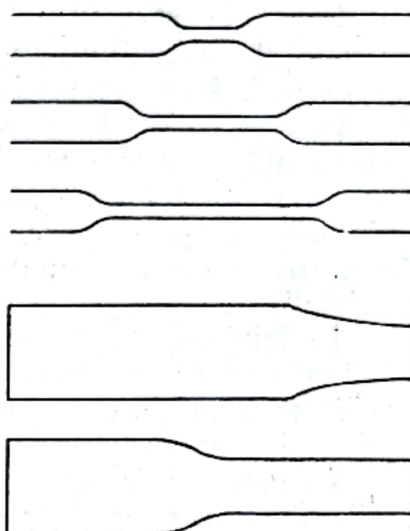


Fig. 48. Efectul telescopic de întindere a fibrelor sintetice cristaline.

produsului obținut. Întinderea fibrelor sintetice are drept consecință modificarea celor mai importante proprietăți ale lor, așa cum rezultă din figura 47.

Ca urmare a întinderii, crește densitatea și se micșorează diametrul fibrelor, crește rezistența la tensiune și scade alungirea. Aceste modificări, când sînt efectuate între anumite limite, influențează în mod hotărîtor și favorabil valoarea de utilizare a fibrelor sintetice.

1. PROCESUL ÎNTINDERII FIBRELOR OBTINUTE PRIN FILARE DIN TOPITURĂ

La întinderea fibrelor mai mult sau mai puțin amorse care au la bază polimeri cristalizabili apare așa-numitul efect telescopic (fig. 48). Dacă se întinde un monofilament, de exemplu de relon, se formează o gîtuire într-un anumit punct, al cărui diametru corespunde cu al firului întins și care sub acțiunea forței de tensionare se extinde și cuprinde toată lungimea firului. În cazul întinderii polimerilor deja cristalini, fenomenul telescopic se produce în porțiunea cristalină, acolo unde cristalul are dimensiunile mai mici. Orientarea catenelor macromoleculare duce de astă dată la creșterea dimensiunilor cristalelor.

Fibrele sintetice filate din topitură, în general, se pot întinde la rece. Totuși, pentru a asigura condiții optime de prelucrare, fibrele sintetice poliesterice și poliuretanice se întind practic la cald.

TRATAMENTE ANTISTATICE ȘI DE HIDROFILIZARE

Acumularea electricității statice pe firele și țesăturile de fibre sintetice creează greutate în prelucrările textile și este totodată cauza tendinței de a se murdări cu ușurință prin atragerea prafului din aer în timpul operațiilor de țesere și tricotare. Aceste dificultăți importante au impus studierea cauzelor acestui fenomen și a posibilităților de înlăturare completă. Acumulări importante de electricitate statică pot avea loc numai pe materiale neconducătoare de electricitate. Prin frecarea acestor materiale, electronii trec de pe o fibră pe alta sau de pe un material pe altul, astfel încât unul se încarcă pozitiv și altul negativ. Acest fenomen are ca efect apariția a două dificultăți importante.

Dacă firele au aceeași încărcare electrică, se resping, iar dacă vin în contact cu obiecte încărcate contrar, se atrag. Atât respingerea cât și atracția deranjează efectiv prelucrarea textilă, unde este de mare importanță realizarea unei mișcări perfect determinate a materialului.

În timpul folosirii și purtării materialelor din fibre sintetice, care au tendința de a acumula electricitate statică, acestea se murdăresc ușor și produc o senzație sufocantă asupra celui care le poartă, datorită faptului că vin în contact prea strâns cu corpul.

S-a constatat că pot avea loc șocuri electrice periculoase și că există pericol de foc prin scînteia care se poate forma la orice obiect de îmbrăcăminte din fibre sintetice încărcat cu electricitate statică, atunci cînd vine în contact cu pămîntul. Se menționează că în industria textilă aceste fenomene pot duce uneori la electrocutarea lucrătorilor.

S-a constatat de asemenea că rezistența electrică a fibrelor este funcție de hidrofobia lor sau, mai exact, de conținutul în umiditate la aer relativ uscat.

TABELA 21

Rezistența electrică a unor fibre în funcție de conținutul de umiditate

Tipul fibrei	Rezistența electrică logaritmică/cm	Conținutul de umiditate %
Viscoză	7	12
Bumbac	7	8
Acetat	12	6
Poliamidice	12	4
Poliacrilonitrilice	14	1
Poliesterice	14	0,4
Poliivinilice	15	0

Aceasta a stimulat cercetarea în vederea sintezei unor polimeri filabili hidrofili. Pînă în prezent nu s-au obținut încă rezultate cu consecințe practice. Comportarea unui material textil la electricitate statică, nu depinde numai de capacitatea de absorbție a umidității, ci și de umiditatea aerului înconjurător.

În figura 49 se scoate în evidență această relație, pentru bumbac.

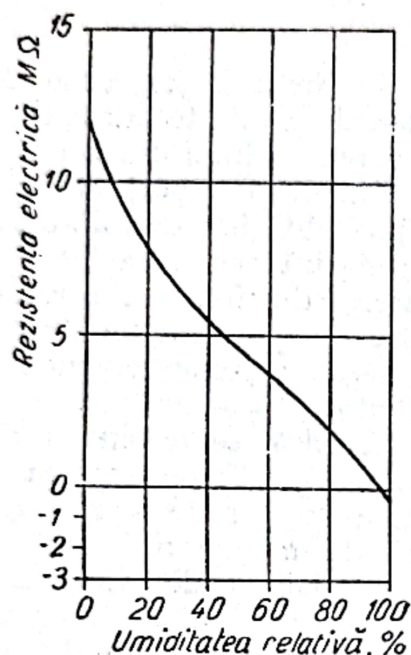


Fig. 49. Variația rezistenței electrice a bumbacului în funcție de umiditatea relativă a aerului.

Modificarea umidității relative a aerului nu influențează numai poziția în seria de tensiuni electrostatice a fibrelor hidrofile, ca celuloza, dar și pe aceea a fibrelor poliacrilonitrilice și poliesterice. Încărcarea acestor fibre prin frecare între ele se poate inversa și în urma unor mici modificări ale suprafeței (25).

În cele ce urmează se dă seria tensiunilor electrostatice pentru două umidități relative [26].

Umiditatea relativă 65%	Umiditatea relativă 35%
+ sticlă	+ sticlă
lină	lină
fibră poliamidică	fibră poliamidică
fibră viscoză	(oțel)
bumbac	fibre viscoză
fibre acetat	bumbac
fibre poliacrilonitrilice	fibre acetat
fibre poliesterice	fibre poliesterice
– fibre polietilenice	fibre poliacrilonitrilice
	– fibre polietilenice

Încărcarea electrostatică a fibrelor sintetice provoacă greutatea atât în prelucrarea lor cât și în folosirea obiectelor confecționate [27].

Astfel, un jupon de perlon se poate lipi, în timpul purtării, dacă lenjeria este din fibre poliacrilonitrilice, avînd încărcări de sens contrar [28]. La scoaterea unui pulover din fibre sintetice peste cap se produce deranjarea coafurii. S-au înregistrat și accidente, de exemplu, scînteii provocate de mănuși din fibre sintetice, într-o sală de operații în timpul narcozei cu eter [29].

Probleme deosebite apar la finisarea antistatică a covoarelor din fibre sintetice. Cea mai bună finisare antistatică executată pe covoare din fibre sintetice poate să nu fie eficace în cazul cînd covorul nu este așezat pe o pardoseală de asemenea antistatizată, pentru a asigura o mai bună conducibilitate [30].

Deoarece umiditatea aerului înconjurător poate avea o influență hotărîtoare în acumularea electricității statice la fibre textile, sălile în care se efectuează operațiile de filare, țesere, tricotare etc. trebuie asigurate cu aer cu un conținut corespunzător de umiditate. În felul acesta, electricitatea statică formată ar putea fi ușor descărcată fie prin aerul umed, fie prin contactul cu mașina legată la pămînt. Practic însă nu este posibilă rezolvarea în întregime a acestei probleme numai pe calea climatizării sălilor de lucru. Hidrofobia foarte înaintată a unora dintre fibrele sintetice ar impune în acest caz menținerea unei umidități prea mari a aerului, care ar duce la dificultăți de altă natură, de asemenea nedorite.

Aceasta a dus la concluzia că problema electricității statice la fibrele sintetice hidrofobe va putea fi rezolvată numai dacă pe lîngă climatizare se va găsi soluția ca însuși materialul textil să aibă conductivitatea electrică necesară, adică să aibă o hidrofobie corespunzătoare. S-a constatat că se poate realiza acest lucru dacă se asigură conductivitatea electrică numai la suprafața fibrelor pe o adîncime de 1—2 molecule, ceea ce se poate obține prin aplicarea unei pelicule fine hidrofobe. Compoziția peliculei va trebui să asigure și aderența ei la suprafața fibrei. În cazul fibrelor ce urmează a fi vopsite, pelicula trebuie să fie solubilă în apă, pentru a putea fi îndepărtată prin spălare. Soluțiile sau emulsiile utilizate în acest caz conțin în general apă, electroliți și o ceară sau ingredient de natură grasă, care să prevină rigidizarea fibrei. Se utilizează etilen glicolul sau glicerina în amestec cu ceară. În cazul fibrelor care nu vor fi colorate sau al materialelor textile finite, pelicula antistatică trebuie să fie insolubilă în apă. În acest sens au fost propuse recent diverse preparate bazate pe un ester polimerizat al acidului acrilic cu polietilen-glicol, compuși cuaternari de amoniu și poliamine [31]. Uneori, agentul antistatic intră în compoziția de avivare, realizîndu-se în felul acesta într-o singură fază ambele operații.

Tratarea cu agenți cu activitate de suprafață. Avivarea care se aplică în general tuturor fibrelor chimice are rolul de a mări aderența filamentelor care compun firul, de a crea o peliculă de protecție în jurul firului respectiv, reducînd astfel frecările firului în contact cu diferitele piese ale mașinilor textile, și de a îmbunătăți tușeul, care în cazul fibrelor chimice este uneori cam aspru. De aceea, de cele mai multe ori substanțele de tratare se aplică sub forma unor emulsii, care conțin, pe lîngă agentul propriu-zis de tratare, uleiul, agenții capilari activi și emulgatorii necesari

la stabilizarea emulsiei. Ca agenți propriu-ziși de tratare se pot folosi uleiuri vegetale, ca: ulei de măsline, ulei de semințe de ceai, ulei de floarea-soarelui, precum și uleiuri de proveniență minerală, uleiul de parafină, uleiul de vaselină etc. Ca agenți cu activitate de suprafață se pot folosi substanțe ca: soromin, nekal igepon, avihoi etc.

Emulgatorii ușurează de asemenea spălarea fibrelor în tratamentele ulterioare vopsirilor. Aceste produse, fiind sintetizate pe bază de alcooli grași sulfonați, sau uleiuri sulfonate, pot constitui componența de stabilizare a emulsiei. În cazul folosirii altor produse, adăugarea unui emulgator este necesară.

În afara acestui tratament de avivare, care el însuși este și un tratament antistatic (prin umidificarea și uleiarea fibrelor se reduce coeficientul de frecare și posibilitatea de încărcare electrostatică a fibrelor), în emulsiile de avivare se adaugă și agenți speciali de reducere a electricității statice acumulate pe fibre. Concentrația componentelor emulsiilor de avivare, inclusiv agenții antistatici, variază de la 1 la 2 % în cazul avivării fibrelor sintetice în instalațiile de spălare, ajungând la o concentrație relativ ridicată în cazul în care tratarea se face pe mașina de bobinat, procedeul care devine în prezent tot mai folosit. Indiferent însă de condițiile în care se produce această tratare a fibrelor sintetice, important este ca acest tratament de avivare, care este ultimul în procesul tehnologic, să încarce fibrele cu 1,5—3% agent de avivare, în funcție de finețea filamentelor elementare și cantitatea corespunzătoare de umiditate, condiții necesare unei bune prelucrări ulterioare.

Un tratament special care se aplică în vederea unei bune prelucrări în procesul țeserii este ancolarea firelor. Pentru ancolarea firelor sintetice se utilizează produse pe bază de polialcool vinilic sau esteri ai acidului poliacrilic, cu agenți cu activitate de suprafață, în soluții de alcool-apă. Ancolarea se poate executa fie pe fir la mașina de bobinat, fie pe urzeală la mașina specială, asemănătoare celor de înțeliat urzeli, din industria textilă [7].

ETAPA A III-A A PROCESULUI TEHNOLOGIC DE OBȚINERE A FIBRELOR SINTETICE

Prelucrarea finală, finisarea fibrelor sintetice

Fibrele sintetice filate și întinse nu pot fi utilizate ca atare în industria textilă, ci trebuie supuse unor operații chimice și mecanice de înnobilare.

1. RĂSUCIREA

Se supun răsucirii fie fire complet nerăsucite, fie cele slab prerăsucite.

Prerăsucirea. Firele rezultate din filare nu se supun imediat procesului de întindere, întrucât s-a observat în practica industrială că această

operație decurge în condiții mai bune dacă firele sînt ținute un anumit timp în spații climatizate cu o umiditate relativă și temperatură bine stabilită, aleasă în funcție de natura polimerului.

Tot pentru îmbunătățirea condițiilor în procesul de întindere s-a dovedit util ca firele continue să fie întinse după ce li s-a imprimat o slabă prerăsucire, prin care se urmărește mărirea aderenței între filamentele firului.

La începutul preparării industriale a fibrelor poliamidice s-a considerat că prerăsucirea este o operație absolut indispensabilă. S-a constatat că întinderea firelor nerăsucite are drept consecință ruperi foarte dese ale filamentelor. Principalele cauze ale acestor ruperi erau: neomogenitatea polimerului, compoziția nesatisfăcătoare a preparației, neuniformitatea fineții firelor etc. care au fost ulterior înlăturate.

Actualmente se cunosc compoziții de preparație (uleierea firelor la mașina de filat) care conțin cantități mici de substanțe adezive și care reușesc să realizeze o aderență suficientă între filamente, astfel încît efortul întinderii să fie repartizat uniform.

De aceea, astăzi datorită raționalizărilor tehnologiei de fabricație a fibrelor sintetice, s-a renunțat în general la operația de prerăsucire, obținându-se rezultate economice foarte favorabile.

Prerăsucirea se mai aplică doar la fire groase cu un număr mare de filamente și în cazuri speciale.

Ea se efectuează, de obicei, pe mașini de răsucit cu inele, utilizate în mod curent în industria textilă. În comparație cu mașina de răsucit cu inele, la mașina de prerăsucit intervin unele modificări constructive mici. Valțul de presare al dispozitivului de alimentare este acoperit cu un strat de plută, în loc de cauciuc, care să poată absorbi excesul de emulsie de pe fir în cazul unei tratări necorespunzătoare la filare, fără să producă o murdărire a valțului și deci a firelor.

Datorită faptului că firele nu sînt întinse este necesar ca, în timpul prerăsucirii, drumul pe care-l străbat să fie cît mai scurt și fără nici un fel de frînări, pentru a evita posibilitatea preîntinderii, care ar da naștere la întinderea neomogenă a firelor. De aceea, desfășurarea firelor de pe bobinele de filat trebuie să se facă fie prin rularea bobinelor, fie prin desfășurarea liberă a firului, în nici un caz prin rotirea bobinelor sub acțiunea firului [32]. La prerăsucire, firul primește 75–100 răs/min.

După întindere, firele sînt supuse operației de răsucire, care constă în apropierea și creșterea unor legături fizice între filamentele continue ale firului, în scopul îmbunătățirii proprietăților sale și condițiilor de prelucrare textilă. Prin procesul de răsucire se produce o mărire a rezistenței la rupere a fibrelor pînă la 20–50%, datorită repartizării mai uniforme a tensiunilor în timpul solicitării între diferitele filamente. Relația dintre îmbunătățirea rezistenței la rupere și gradul de răsucire al firelor este valabilă numai pînă la o anumită limită. O mărire a răsucirii duce la degradarea firului, din cauza tensiunilor prea mari care se pot ivi în filamente, datorită răsucirii lor.

Răsucirea duce la o îmbunătățire a stabilității fibrelor; la acțiunea deformațiilor repetate; totodată se realizează și o mărire a rezistenței

la frecare, datorită micșorării suprafeței de frecare a filamentelor, ceea ce reduce fenomenul de scămoșare a lor. În afară de aceste scopuri generale, prin răsucire, în cazul fibrelor sintetice, se pot obține și anumite proprietăți de mare importanță pentru produsele finite, cum ar fi efectul de creponare și supraelasticizare a fibrelor.

O altă posibilitate de obținere a unei apropieri și a unor legături între diferitele filamente constă în tratarea firelor cu emulsii sau cu soluții ale anumitor substanțe chimice. Acestea ar avea ca efect adunarea filamentelor și formarea unei pelicule protectoare pe fir. Pelicula nu trebuie să ducă la degradarea și înrăutățirea tușeului și aspectului exterior al firului, ci să aibă suficientă elasticitate, pentru a nu fi friabilă, și să fie insolubilă în apă și în soluții diluate alcaline [33].

Stabilirea răsucirii optime folosite pentru obținerea de diferite sortimente are o importanță foarte mare, deoarece depășirea unei valori-limită, numită răsucirea critică, atrage după sine înrăutățirea proprietăților mecanice. Această valoare limită de răsucire este influențată mult de natura chimică, structura și proprietățile elastice ale polimerului, de finețea elementară și totală a firului. Cu cât finețea filamentelor și a firului este mai mare (denier mai mic), cu atât valoarea răsucirii critice este mai mare [7]. Răsucirea fibrelor relon pînă la 2 000—2 500 răs/m nu provoacă o scădere sensibilă a rezistenței fibrei. Peste această valoare, scăderea rezistenței se produce paralel cu scăderea alungirii firului.

În figura 50 se dă variația rezistenței la rupere în funcție de numărul de răsuciri la diferite fire relon:

- 1) fir relon 45/12 den;
- 2) fir relon 60/12 den.

Cu cât elasticitatea fibrei este mai mare, cu atât numărul de răsuciri suportat de 1 m fir pînă în momentul distrugerii filamentelor este mai mare.

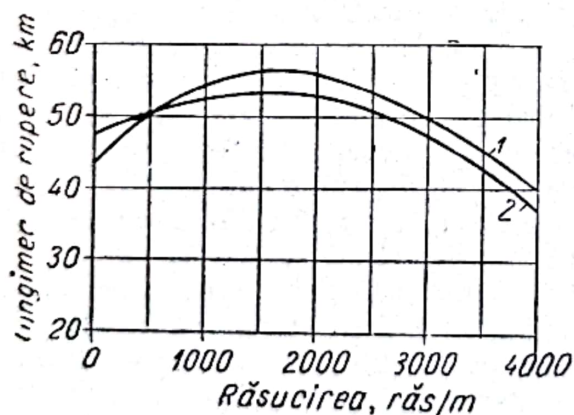


Fig. 50. Variația rezistenței firelor relon funcție de răsucire:

1 — fir 45/12 den; 2 — fir 60/12 den.

Deci, răsucirea de rupere este un indiciu care caracterizează într-o anumită măsură proprietățile elastice ale fibrelor.

În cazul fibrelor sintetice, numărul de răsuciri realizat în practica industrială variază între 200 și 800 răs/m. Răsucirea firelor pe metru liniar (R_m) se determină după relația:

$$R_m = \frac{T_f}{V_f},$$

în care :

T_f este turația fusului, în rot/min ;

V_f — viteza de tragere, în m/min.

Obținerea de efecte speciale ale fibrelor prin răsucire înaltă nu se realizează de obicei în fabrica producătoare de fibre, ci în fabricile prelucrătoare.

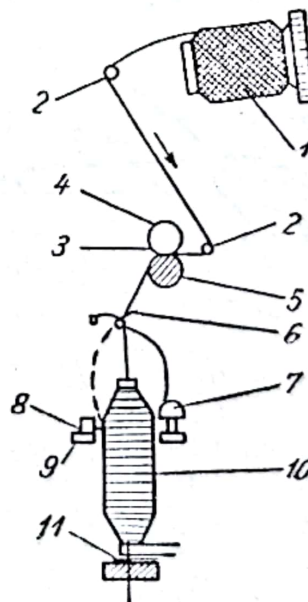
Răsucirea are loc în trei stadii, și anume : *răsucirea preliminară* (pre-răsucire), *răsucirea cu întindere* și *răsucirea finală*. În cazul primelor două răsuciri, firul primește o slabă răsucire, necesară numai unei bune desfășurări a procesului de întindere, deoarece nu conferă firului mai mult decât 25 de răsuciri pe metru, ceea ce, în scopul prelucrării textile, se dovedește de multe ori insuficient. Numai răsucirea finală este aceea care ridică numărul de răsuciri până la 300—800 răs/m. Răsucirea firelor sintetice se efectuează pe mașini de răsucit cu inele, pentru primele două stadii ale răsucirii, și pe mașini de răsucit cu etaje, pentru răsucirea finală [34].

2. TIPURI DE MAȘINI DE RĂSUCIT

1) *Mașini de răsucit cu inele* (fig. 51). Bobina de mătase nerăsucită 1 se așază orizontal, vertical sau înclinat pe rastelul din partea superioară

Fig. 51. Schema mașinii de răsucit cu inele :

1 — bobina cu material nerăsucit ;
2 — conducătoare de fir ; 3 — dispozitivul de alimentare ; 4 — cilindri superiori ; 5 — cilindri inferiori ; 6 — conducător de fir ;
7 — cursor ; 8 — inel ; 9 — suport (banca cu inele) ; 10 — țevă (kops) ; 11 — fus.



a mașinii. Firul care se desfășoară de pe bobină este condus printr-o serie de vergele de conducere sau conducătoare de fir 2, la dispozitivul de alimentare 3. Acesta este alcătuit din două rînduri de cilindri, inferiori 4 și superiori 5. Rolul dispozitivului de alimentare constă în

desfășurarea firului nerăsucit de pe bobină și alimentarea cu viteză constantă a fusului de răsucire. Firul trece apoi prin conducătorul de fir 6, așezat exact deasupra centrului fusului, prin cursorul 7, care se rotește pe inelul 8 fixat în suportul 9, numit banca cu inele, și se înfășoară pe țeava 10. Țeava, denumită deseori Kops, este fixată pe fusul care se rotește 11. Fusul rotindu-se cu viteză tangențială mai mare decât viteza de alimentare a firului, țeava de pe fus trage firul care trece prin cursorul 7. Forța de tragere antrenează cursorul și îl obligă să se rotească prin alunecarea pe inel, după fusul care se rotește. Datorită mișcării cursorului 7 pe inelul 8, firul se răsucește în porțiunea de la conducătorul de fir 6 până la cursorul 7, distanță pe care se formează balonul.

Firul răsucit se înfășoară pe țeavă, datorită diferenței dintre numărul de rotații ale fusului și numărul de rotații ale cursorului pe inel. Această diferență de viteză se datorește rămîinerii în urmă a cursorului pe inel, precum și rezistenței firului în timpul rotirii pentru formarea balonului.

Tensiunea firului se reglează prin alegerea greutății cursorului. Aceasta nu rămîne constantă în timpul înfășurării unei bobine, ci se micșorează treptat, pe măsura creșterii diametrului înfășurării pe țeavă. Firul se înfășoară pe toată înălțimea țevii, datorită mișcării verticale a băncii cu inele 9.

2) *Mașina de răsucit cu etaje* (fig. 52). Bobina cu mătase nerăsucită 1 se fixează bine pe fusul 2. Firul nerăsucit se desfășoară de la capătul superior al bobinei și formează balonul 3, prin răsucire. Răsucirea firului are loc datorită rotirii în jurul axei sale a unui capăt al firului care se găsește pe fusul cu bobina, pe cînd celălalt capăt care se înfășoară pe bobina

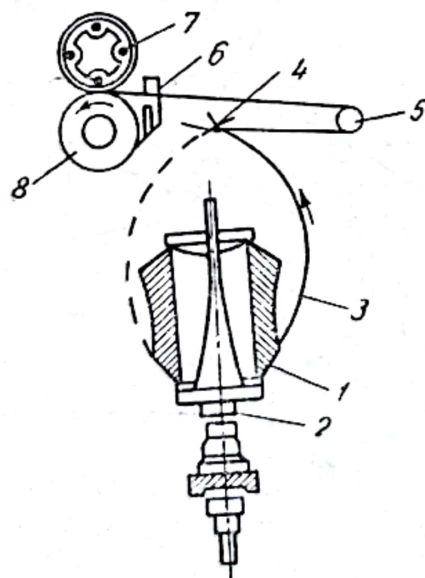


Fig. 52. Schema răsucirii firului la mașina de răsucit cu etaje:

- 1 — bobina de mătase nerăsucită;
- 2 — fusul mașinii; 3 — balonul din fir;
- 4 — conducător de fir;
- 5 — dispozitiv de tensionare;
- 6 — conducător de fir; 7 — bobina ce se rotește prin fricțiune;
- 8 — cilindrul de fricțiune.

de răsucit este fixat într-un punct și nu se poate dezrăsuci. Firul răsucit trece apoi prin conducătorul de fir 4, așezat exact deasupra centrului fusului, înconjură dispozitivul de tensionare 5 ghidat de către conducătorul de

fir 6 și se înfășoară pe bobina cilindrică sau conică 7, care se rotește prin fricțiune, pe cilindrul de fricțiune 8. Tensiunea firului răsucit se reglează cu ajutorul dispozitivelor de tensionare și poate rămâne constantă în cursul întregii perioade de înfășurare a unei bobine.

În cazul răsucirii pe mașina cu etaje, trebuie acordată o deosebită atenție caracterului înfășurării firului pe bobină. În vederea realizării unei răsuciri mari la viteze mari, se utilizează mașini ale căror fuse fac 7 500 — 12 500 rot/min.

Au fost realizate de asemenea mașini de răsucit cu fuse cu răsucire dublă, a căror productivitate este mult mai mare [35]. Introducerea în practica industrială a acestei mașini este în faza incipientă. Problema rentabilității folosirii mașinilor de răsucit cu etaje sau cu inele este discutabilă încă.

Folosirea mașinilor de răsucit cu etaje prezintă avantajul de a duce la micșorarea volumului secțiilor de răsucit, deoarece se poate lucra pe două sau trei etaje. De asemenea, tensionarea constantă la care este supus firul duce la obținerea de bobine bine înfășurate, posibilitatea de a obține bobine cu diferite înfășurări și simplitate în deservire. Mașinile de răsucit cu etaje necesită însă depunerea unei cantități mici de material pe bobina de filat, care limitează de altfel și turația fusului. La mașinile de răsucit cu inele, dimensiunea și greutatea bobinei de filat nu limitează viteza de rotație a fusului și nu influențează productivitatea mașinii. Un dezavantaj al mașinii de răsucit cu inele este acela că se limitează cantitatea de fir depusă pe țeavă (Kops) până la atingerea unui anumit diametru al înfășurării, diametru care trebuie să fie mai mic decât diametrul inelului. Răsucirea firelor sintetice cu finețe mare se realizează de obicei pe mașini de răsucit cu etaje.

3. SPĂLAREA ȘI FIXAREA

Spălarea fibrelor urmărește îndepărtarea de pe ele a tuturor impurităților care aderă la fir în timpul prelucrării. În cazul firelor pe bază de polimeri care conțin monomeri și fracțiuni cu greutate moleculară mică, cum sînt, de exemplu, cele pe bază de policaprolactamă, operația de spălare îndeplinește și o funcțiune importantă, respectiv extragerea monomerului.

Deoarece în timpul spălării cu apă fierbinte fibrele suferă o anumită contracție, care la unele fibre poate ajunge la 9—10% [36], se poate spune că în timpul spălării fibrelor se obține o anumită fixare a proprietăților dimensionale.

Instalația de spălare a fibrelor este asemănătoare în unele cazuri cu aceea folosită pentru spălarea fibrelor tip viscoză. În aceste instalații se poate utiliza procedeul spălării sub presiune sau sub vid. S-a constatat în mod practic că procedeul spălării sub presiune este mai avantajos, deoarece trecerea unei cantități relativ mari de apă prin stratul de fir de pe bobine

Parametri de bază ai procesului

Denumirea fibrei	Fixarea umedă caldă			Fixarea cu vapori saturați		
	Temperatura °C	Durata min	Contractia reziduală	Temperatura °C	Durata min	Contractia reziduală
Relon	125	30	0—1	130	35	0—1
Terilenă	125	30	0—1,2	126	30	0—1
Nailon-6.6	—	—	—	130	35	0—1
Melana	130	30	—	135	30	0—1

se poate realiza într-un timp mai scurt și cu mai multă ușurință decât în cazul absorbției sub vid.

Pentru spălarea sub presiune se folosesc autoclave prevăzute cu coloane verticale perforate. Pe aceste coloane se așază 3—5 bobine cu mătase complet răsucită, care se etanșează unele față de altele prin inele de etanșare elastice, și sînt fixate la partea superioară cu un capac metalic infiletat. Apa, cu un anumit grad de duritate, eventual apă de condens, filtrată, se introduce sub presiune pe la partea inferioară a acestor coloane, trece prin orificiile bobinei, străbătînd stratul de fire, și se revarsă în exterior în cadă. În drumul său prin bobine, apa fierbinte la 80—95°C antrenează impuritățile și în unele cazuri dizolvă monomerii. Temperatura apei de spălare este recomandabil să fie cît mai ridicată, pentru a scurta timpul de spălare și a produce totodată și o fixare dimensională mai eficientă.

Firele sintetice care nu conțin fracțiuni cu greutate moleculară mică — pentru sortimente mai puțin prețioase — nu se spală. Datorită spălării se produce și îndepărtarea soluției de uleiuri cu care au fost tratate firele în timpul filării lor. Pentru bunul mers al prelucrărilor textile ulterioare este necesară o nouă tratare a firelor cu agenți de uleiuri, avivare și agenți antistatici. Aceasta se realizează fie în instalația de spălare, fie la mașinile de rebobinat. Fixarea care se produce concomitent cu spălarea fibrelor este uneori insuficientă, și de aceea fibrele sintetice se supun unei operații de fixare propriu-zisă, pentru îndepărtarea cît mai completă a contracției, pentru stabilizare dimensională și fixarea răsucirii. Stabilizarea dimensională se obține ca urmare a slăbirii tensiunilor interioare ale fibrei, care se produc în timpul filării din topitură sau din soluție și în special în procesul de etirare. Scăderea tensiunilor interioare ale fibrei se realizează prin slăbirea forțelor de legătură care se creează între catenele macromoleculare, astfel încît moleculele să poată lua forma care să ducă la cel mai redus potențial energetic — tensiune internă.

Slăbirea forțelor de legătură dintre macromoleculele polimerului se realizează fie prin umflare, fie prin încălzire. Fixarea numai cu ajutorul agentului de umflare, fără utilizare de temperaturi ridicate, nu se practică. Stabilizarea dimensională a fibrelor sintetice numai cu ajutorul căldurii în mediu uscat se utilizează din ce în ce mai mult.

TABELA 22

de fixare prin diferite procedee

Fixarea uscată cu aer cald			Fixarea cu apă		
Temperatura °C	Durata min	Contractia reziduală	Temperatura °C	Durata min	Contractia reziduală
190	10—20	0—1	98	1—5	6—8
195	—	0—1	105	1—2	1—2,5
220	—	0—1	98	2—6	2—4
200	30—45	0—1	100	1—3	4—5

Agentul de umflare cel mai folosit este apa. Fixarea cu apă la temperatura ridicată se poate face fie cu apă fierbinte, fie cu vapori supraîncălziți. Stabilizarea dimensională cu apă fierbinte la 90—95°C se realizează uneori chiar în timpul spălării fibrelor și duce la contracții reziduale mari, de pînă la 5%.

Fixarea cu abur supraîncălzit duce la o stabilizare mai intensă și se realizează într-un timp de 15—30 min, la 120—130°C. Fixarea cu aer uscat necesită temperaturi mai ridicate, 130—200°C, deoarece în acest caz lipsește acțiunea agentului de umflare, lucrîndu-se fără presiune, și se realizează într-un timp de numai cîteva secunde.

La alegerea procedurii de fixare cu apă fierbinte, abur supraîncălzit sau cu aer cald, se ține seama că operația de fixare — stabilizare — trebuie făcută în condiții mai severe decît acelea la care vor fi supuse fibrele în prelucrările ulterioare. Stabilitatea dimensională, precum și păstrarea unor calități ca: suplețe, tușeu, capacitate de colorare etc. sînt posibile numai în condiții mai puțin aspre decît acelea la care s-a făcut fixarea însăși.

Dacă în timpul unor prelucrări ulterioare se depășește, de exemplu, temperatura de fixare, atunci are loc din nou o contracție a fibrelor, care înlătură efectele obținute prin procesul de fixare anterior. *Fixarea fibrelor sintetice se poate face în stare de tensiune mai mare sau mai mică sau în stare relaxată.*

În vederea realizării celor două scopuri ale fixării fibrelor: *eliminarea contracției și stabilizarea răsucirii*, operația de fixare se stabilește în procesul tehnologic după răsucire și înainte de rebobinare.

În tabelul 22 se dau parametrii de bază ai procesului de fixare prin diferite procedee și influența lor *asupra contracției reziduale* la diferite fibre [37].

4. STOARCEREA, USCAREA ȘI CONDIȚIONAREA

După spălarea fibrelor sintetice și eventual după avivarea lor, care se realizează uneori în același aparat, firele sînt supuse operației de stoarcere prin centrifugare și apoi uscare.

Realizarea industrială a centrifugării firelor sintetice se face cu ajutorul centrifugelor tip tobă, timp de 3—5 min. Cantitatea de apă după centrifugare este redusă (5—10%). Apoi firele se supun uscării, în vederea reducerii conținutului de umiditate de la 5—10%, la 0,5—4%, corespunzător condițiilor climatice normale $\varphi = 65\%$ și temperatură de 20°C [7].

Uscarea fibrelor sintetice, tip mătase, se face de obicei în uscător-tunel. Bobinele încărcate cu material sînt depuse pe cărucioare speciale și introduse în uscătorul-tunel. Durata de uscare variază în funcție de natura polimerului, de grosimea înfășurării pe bobină și de temperatură. În condiții normale și la 85—90°C, durata de uscare se ridică la 6—8 ore. În cazul uscării sub vid, durata de uscare se reduce foarte mult.

Condiționarea are loc prin introducerea bobinelor într-o cameră de condiționare cu $\varphi = 65\%$ și temperatură între 18 și 20°C. Aici, o dată cu răcirea materialului se produce și o omogenizare a umidității fibrelor, care are drept urmare o uniformizare — slăbire chiar — a tensiunilor firelor pe bobină.

5. BOBINAREA ȘI SORTAREA

Ultima operație textilă care se aplică fibrelor sintetice în decursul procesului de fabricație este bobinarea, care constă în trecerea materialului de pe bobinele de fabricație (bobina de răsucit) pe forme, ușurînd transportul către fabricile prelucrătoare textile. Totodată se face un control al calității firelor obținute, prin scoaterea în afara bobinei a tuturor defecțiunilor semnalate, ca: noduri, îngroșări de fir, aderență etc. Forma cea mai indicată pentru transportul fibrelor sintetice este aceea pe țevi cilindrice sau conice — conusuri. Există încă forma de țevă conus-biconus, la care nu este posibilă o deranjare a marginilor înfășurării. Ambele forme, conus și biconus, permit desfășurarea firului în prelucrarea ulterioară, fără nici un inconvenient în cazul unei bobinări bune.

Dispozitivul de tensionare a firului fixează tensiunea și o menține constantă în tot timpul bobinării unui conus. O deranjare a dispozitivului de tensionare, precum și o reglare necorectă duc la obținerea unor bobine necorespunzător înfășurate, care fac inutilizabil firul, fie prin înțepenirea țevii pe suport, în cazul unei tensionări prea mari, fie prin deranjarea formei depunerii, în cazul unei tensionări prea slabe.

Tensionarea, o dată fixată, poate fi menținută constantă la unele tipuri de mașini, printr-o viteză de tragere constantă, iar la alte tipuri, printr-o micșorare a frînării dispozitivului de tensionare a firului în timpul bobinării. În acest caz, mașina nu este prevăzută cu dispozitive speciale de reducere a turației proporțional cu creșterea diametrului înfășurării. Viteza de tragere a firului la mașina de bobinat variază între 300 și 400 m/min. Mașina de bobinat pentru firele sintetice cuprinde pînă la 50 de posturi de bobinare (fig. 53).

Bobinele sînt depuse pe o ramă care se poate afla în funcție de construcția mașinii, atît la partea superioară cît și la partea inferioară a mașinii.

de bobinat. Firul care se deapănă de pe bobina 1 trece printr-un conducător de fir central deasupra bobinei 2, printr-un dispozitiv de pretensionare cu două bare 3, care înclină firul spre partea exterioară a unei role 4, ce se rotește într-o baie de tratare. Baia de tratare poate fi o baie de avivare sau

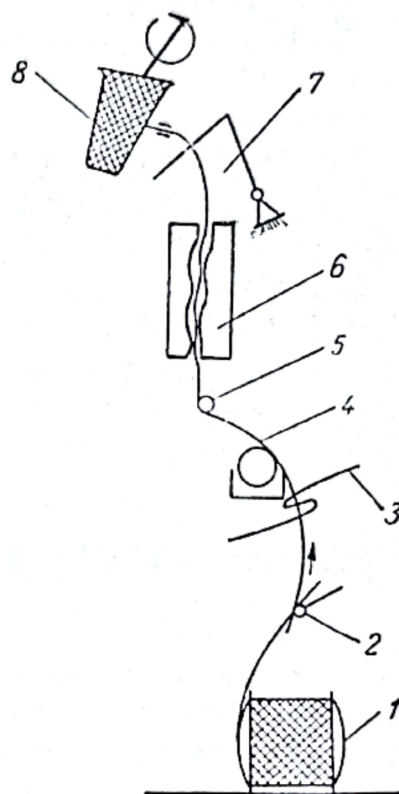


Fig. 53. Schema mașinii de bobinat în cruce:

- 1 — bobina de la răsucire;
2 — conducător de fir; 3 — dispozitiv de pretensionare; 4 — rolă de tratare; 5 — conducător de fir;
6 — dispozitiv de tensionare;
7 — pârghia de oprire; 8 — bobină conus.

de ancolare. De aici, firul trece printr-un dispozitiv de tensionare sistem grătar 6, peste pârghia de oprire 7, și cu ajutorul unui conducător de fir, care are o mișcare de du-te-vino, se înfășoară pe bobina 8.

Mașina este prevăzută la fiecare post individual cu o pârghie de oprire, care intră în acțiune în cazul întreruperilor de fir și decuplează angrenajul de rotire al bobinei.

În acest caz, factorii care ar produce deranjamente la scoaterea țevelor (alungire, contracție) sînt reduși și asigură o prelucrare normală. În general trebuie să se evite o umiditate prea mare, precum și variația acesteia, deoarece uscarea urmată de o contracție a firului va cauza o îngreiere a scoaterii țevelor cu material de pe suporturi.

În special în industria fibrelor sintetice se recomandă folosirea țevelor de carton foarte rezistent și bîre impregnate, care să nu permită prea ușor o deformare a țevii care ar scoate-o imediat din circuit, avînd în vedere proprietatea de contracție a fibrelor sintetice.

Sortarea este ultima operație în fabricația fibrelor sintetice și constă în clasificarea calitativă a fibrelor, avînd în vedere o serie de parametri.

Ea se face tot timpul operațiilor de fabricație.

După filare, bobinele se verifică dacă corespund din punct de vedere al finetii și cele necorespunzătoare se înlătură ; se trece apoi la o selecționare a fibrelor, avându-se în vedere numărul de ruperi de fibre, capete de fir neetirate, ruperi de fir și titru.

Sortarea definitivă, care duce la clasificarea firelor sintetice în trei sau patru calități, se face asupra bobinelor conice.

În clasificarea bobinelor se ține seama de următoarele proprietăți de bază ale firelor :

- constanța titrului firelor ;
- numărul firelor elementare rupte și a scamelor ;
- numărul de capete neîntinse ;
- numărul nodurilor ;
- rezistența firelor ;
- alungirea firelor ;
- conținut în agenți de tratare ;
- conținut de umiditate.

PRELUCRĂRI SPECIALE PENTRU FIBRELE SCURTE

Prelucrarea textilă a fibrelor scurte se deosebește de a firelor continue ale mătăsii prin următoarele :

- a. nu mai necesită răsuciri și rebobinări ;
- b. necesită următoarele operații :
 - încrețirea fibrelor destinate anumitor domenii de utilizare ;
 - tăierea fibrelor ;
 - defibrarea ;
 - ambalarea sub formă de baloturi.

1. ÎNCREȚIREA FIBRELOR

Pentru înlăturarea netezimii fibrelor sintetice, în general, și în special a celor obținute din topitură — în scopul obținerii unei suprafețe cu o oarecare structură asemănătoare fibrelor naturale — fibrele sintetice se încrețesc. Această operație constă în imprimarea de 8—10 ondulații/cm. Fibrele sintetice înlocuitoare de bumbac sau cele ce se lucrează în amestec cu bumbacul nu se supun încrețirii.

Prin această operație se îmbunătățesc condițiile de prelucrare a fibrelor în amestec și se obțin materiale cu valoare de întrebuințare superioară.

Încrețirea se aplică fibrelor întinse, prin două căi: *procedee chimice* și *procedee fizice*.

Procedeele chimice constau în tratarea fibrelor tăiate cu apă caldă, cu anumite soluții de acizi sau de săruri sau cu solvenți, care prin acțiunea lor superficială asupra polimerului duc la ondularea permanentă a fibrei. Pentru poliamide, rezultate bune dă tratarea cu o soluție de 25% crezol și 1% fenol [38]. Ultimul difuzează și se leagă de poliamidă în mod neegal. După tratare, fibrele se spală cu o soluție alcalină de 1,5% NaOH sau 1,7% KOH, la 60°C.

Pentru a obține o ondulație avansată la fel cu a lînii, fibrele poliamidice tratate cu soluția de fenol se tratează în continuare cu aldehydă formică în mediu alcalin. Aceasta reacționează cu fenolul adsorbit la suprafața fibrei, rezultând rășini de tipul fenolplastelor ce dă încrêșturilor stabilitate mare. Fibrele rezultate se vopsesc de două ori mai ușor, cu coloranți direcți de crom și cellitonici. Cu coloranți acizi se vopsesc mai greu.

Procedeele fizice de încrêștire a fibrelor sintetice se pot aplica prin două căi, și anume:

- încrêștire a fibrelor pe valțuri dințate;
- încrêștire a fibrelor prin comprimarea sub formă ondulată.

După primul procedeu, cablul de fibre ce vine de la mașina de întins este condus între două valțuri metalice, dispuse astfel încât dinții valțurilor se întrepătrund, asemănător dinților de la roțile dințate. Valțurile de obicei sînt încălzite la 170—190°C. Cablul de fibre întins între aceste valțuri este obligat să ia forma ondulată pe care o imprimă acțiunea valțurilor, iar temperatura înaltă la care se lucrează fixează într-o bună măsură încrêștirea.

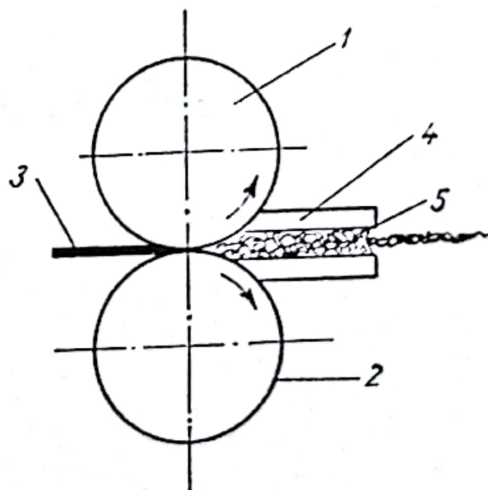


Fig. 54. Dispozitiv de încrêștire a fibrelor:

1, 2 — role de comprimare;
3 — cablu nefîcșit; 4 — canal de încrêștire; 5 — cablu încrêștit.

Încrêștirea fibrelor pe mașina de încrêștit prin comprimare se face de obicei la rece [37]. În anumite cazuri se poate face și la cald. Cablul de fibre întins este condus între două discuri de alimentare, care introduc cablul sub presiune în canalul de încrêștire (fig. 54).

Canalul de încrețire este prevăzut cu o clapetă de închidere, care cu ajutorul unui arc elicoidal închide în permanență canalul. Cablul de fibre introdus în canalul de încrețire este obligat să ocupe un volum cât mai mic și comprimat în stare ondulată. În momentul în care presiunea cablului de fibre debitate de discurile de alimentare depășește tensiunea maximă la care este reglat arcul, clapeta deschide canalul, iar cablul de fibre încrețit este aruncat afară.

Variația numărului de încrețituri care se imprimă fibrelor sintetice prin procedeul fizic se face prin alegerea unor valțuri cu un număr mai mare sau mai mic de dinți, în cazul instalațiilor de încrețire cu valțuri, sau prin mărirea sau micșorarea tensiunii de declanșare a arcului elicoidal care ține închis canalul de încrețire, în cazul procedeului de încrețire prin comprimare.

Încrețirea fibrelor prin procedee fizice se poate face atât continuu cât și discontinuu față de încrețirea pe cale chimică, care se face discontinuu și numai asupra fibrelor tăiate.

Încrețirea continuă a fibrelor se face pe dispozitivele respective, astfel sincronizate cu agregatul de întindere și mașina de tăiere încât cablul de fibre întins este condus direct la mașina de încrețit.

La procedeul discontinuu, cablul întins este depus într-o cană de obicei de aluminiu. După încărcarea căni, cablul trece pe instalația de încrețire. În practica industrială se utilizează procedeele fizice de încrețire și în sistem continuu.

Termofixarea fibrelor se face atât pentru eliminarea contracției cât și pentru fixarea încrețirii [37]. Ea are loc în condiții tehnologice asemănătoare firelor de mătase, dar uneori în sistem continuu.

2. TĂIEREA FIBRELOR

Fibrele sintetice, pentru a putea fi folosite ca înlocuitoare de fibre naturale (lână, bumbac) sau prelucrate în amestec cu acestea, trebuie să aibă și anumite proprietăți dimensionale ca lungime și grosime [7]. Astfel, pentru fibrele asemănătoare celor de bumbac se cere o finețe între 1,2 și 2 den și o lungime de 28 la 45 mm. Pentru fibrele sintetice asemănătoare celor de lână în funcție de scopul utilizării, se produc fibre cu finețea 3 den pentru stoffe fine, până la 6 den pentru stoffe de uniforme și 7—8 den pentru stoffe de mobilă și covoare. Lungimea acestor fibre variază de la 100 mm pentru fibre fine până la 60 mm pentru fibre groase. Tăierea fibrelor se face în mod continuu sau discontinuu, după cum cablul de fibre vine continuu, din instalația de încrețire, sau discontinuu, din căni după ce cablul a fost încrețit și termofixat.

Mașina de tăiat fibre (fig. 55) este prevăzută cu o pereche de valțuri de debitare, de obicei cu suprafețele acoperite cu cauciuc și *dispozitivul propriu-zis*

de tăiere, care poate fi format fie din două șaibe pe care se fixează cuțitele, la o anumită distanță unele de altele, fie dintr-un anumit număr de cuțite coaxat în formă de stea și care se rotesc cu o anumită viteză.

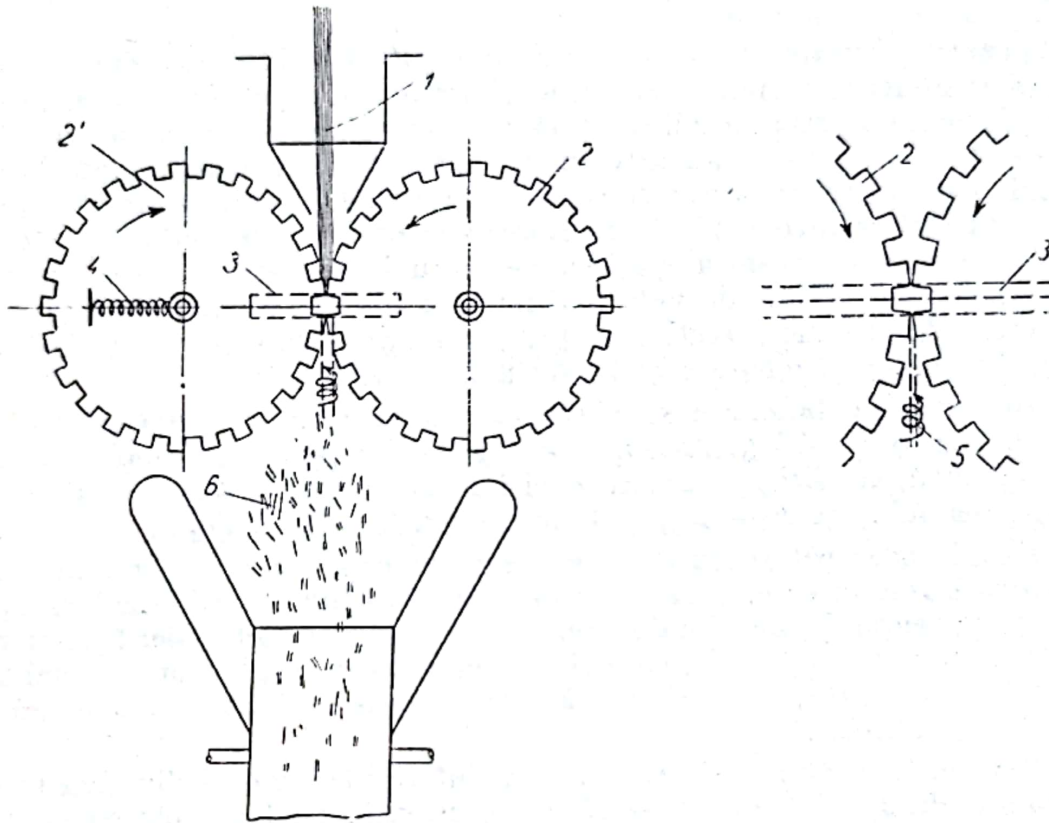


Fig. 55. Mașina de tăiat fibre:

1 - cablu pentru tăiat; 2, 2' - sistemul de alimentare; 3 - sistemul de tăiere cu cuțite; 4 - arc pentru presarea valturilor 2, 2'; 5 - acționarea cuțitelor; 6 - fibra tăiată.

Reglarea lunginii de tăiere pe această mașină se realizează prin variația vitezei de tragere a cablului și a vitezei de rotație a cuțitelor la valori bine stabilite.

3. DEFIBRAREA FIBRELOR

Aceasta este ultima operație din procesul de obținere a fibrelor scurte și are rolul de scărmanare a fibrelor care eventual în timpul tratamentului de avivare s-au aglomerat, formînd ghemotoace. Defibrarea se face pe mașina de defibrat, întrebuintată în industria de bumbac, denumită „Lupul Crigton vertical”. Este prevăzută cu un ax, pe care se fixează un anumit număr de platane, în jurul căruia se găsește un grătar din vergele de formă tronconică. După defibrare, fibrele sintetice se ambalează în baloturi de 50–200 kg și se expediază la fabricile de prelucrare.

CLIMATIZAREA ÎN SECȚIILE DE FILARE ȘI PRELUCRARE TEXTILĂ

Pentru asigurarea unei umidități constante fibrelor filate din topitură, în vederea unei bune prelucrări pe mașinile textile, spațiile secțiilor în care se prelucreează fibrele sintetice de la mașina de bobinat din instalația de filare și până la secția de ambalaj inclusiv trebuie să fie condiționate într-un anumit climat (temperatura și umiditatea aerului), deoarece există o dependență strânsă între umiditatea fibrelor și umiditatea mediului ambiant. Condițiile de climatizare a spațiilor de lucru în industria fibrelor sintetice sînt stabilite în funcție de natura chimică a fibrelor (poliamidice, poliestere etc.), de specificul secției de prelucrare (întindere, răsucire, bobinare etc.), de finețea elementară și totală a fibrelor.

În secția de bobinare se păstrează, în general, o temperatură între 18—20°C la ϕ 50—75%. Astfel, în cazul fibrelor pe bază de polihexametilenadipamidă, condițiile necesare unei bune bobinări în secția de filat sînt umiditatea relativă 70—72% și temperatura 20—22°C [7].

Fibrele proaspăt filate se depozitează apoi un anumit timp în spații de climatizare, în care, paralel cu omogenizarea umidității fibrelor, datorită componenței de umezire din emulsia de tratare, fibrele suferă și fenomene de umflare și contracție, care sînt influențate la rîndul lor de condițiile climatice respective, care afectează într-un sens sau altul capacitatea de întindere a fibrelor.

S-a constatat că menținerea fibrelor sintetice în condiții climatice medii, o anumită durată, între filare și răsucire, asigură, pe lîngă obținerea unor bobine de pe care firul să se desfășoare în condiții optime, și o bună capacitate de întindere a fibrelor.

Durata de climatizare, care are influență directă asupra capacității de întindere, se stabilește de la 20 la 36 de ore.

Se recomandă ca firele sintetice neîntinse să nu sufere variații mari de temperatură și umiditate și în special să se evite temperaturi peste 30 sau sub 16° și ϕ peste 70%. Aceasta are o importanță cu atît mai mare în cazul fibrelor care conțin și substanțe cu greutate moleculară mică, care în aceleași condiții climatice preiau o cantitate de umiditate din mediul ambiant mai mare decît cea normală — de echilibru —, ceea ce are ca efect mărirea capacității de întindere. Aceasta duce la obținerea unor fibre cu caracteristici fizico-mecanice și fizico-chimice neomogene, greu prelucrabile în industria textilă. De asemenea, climatizarea se impune pentru evitarea contracției ireversibile care ar putea avea loc în condiții necorespunzătoare. În cazul fibrelor sintetice care nu conțin produse cu grad de polimerizare mic, condițiile climatice pe tot timpul prelucrării textile sînt menținute aproximativ constant și variază între 70 și 75% ϕ , la o temperatură de 20—22°C, ceea ce reprezintă valori ceva mai ridicate decît pentru fibrele relon.

Este indicat ca umiditatea diferitelor secții de prelucrare textilă să crească puțin în ordinea tehnologică a fabricației, pentru a obține o ușoară

afinare a înfășurării, necesară unei perfecte desfășurări a firului, și paralel cu aceasta și o scădere considerabilă a încărcării electrostatice acumulate pe fire.

Condiționarea fibrelor sintetice pune probleme speciale și de construcții ale clădirilor. Secțiile de bobinat din instalația de filare, întindere, răsucire și bobinare sînt construite fără ferestre și cu pereți termoizolanți. Acest gen de construcție prezintă avantaje economice și oferă posibilitatea menținerii cît mai constante a condițiilor de climă, cu cheltuieli mai reduse. În acest caz, iluminarea secțiilor devine o condiție esențială pentru buna desfășurare a procesului tehnologic, care este cu atît mai importantă cu cît firele au o finețe mai mare.

OBȚINEREA FIBRELOR POLIAMIDICE PENTRU REȚELE CORD

Fibrele sintetice poliamidice sînt utilizate din ce în ce mai mult la fabricarea firelor cord pentru anvelope. Avînd proprietăți deosebit de importante, ca: rezistențe mari la rupere, la frecare, la îndoiri repetate, prezintă o serie de caracteristici foarte bune pentru folosirea în industria cordului. Totuși, alungirea mare a fibrelor poliamidice, datorită termoplasticității polimerului la temperatură nu prea înaltă, scade mult rezistența firelor la cald.

1. TEHNOLOGIA FABRICĂRII FIBRELOR CORD

Pentru fabricarea fibrelor cord sînt necesare următoarele operații: filarea; prerăsucirea; întinderea; răsucirea; cablarea în 5; întinderea suplimentară la cald; fixarea; cablarea în 3.

Filarea fibrelor poliamidice pentru cord se face în același mod ca și pentru mătasea poliamidică. Pentru obținerea unor rezistențe mari se utilizează polimeri cu viscozitate specifică, pînă la 2,8—3. Deoarece titrul de filare al firelor pentru cord variază de la 800 la 1 000 denieri, mașina de filat trebuie să fie prevăzută cu dispozitive de topire cu productivitate mare, respectiv de 100—150 g/min.

După filare și condiționare, firele sînt prerăsucite, obținîndu-se o micșorare a numărului de ruperi de filamente în timpul întinderii puternice la rece.

Întinderea firelor cord la rece se face cu 400% și chiar mai mult, apoi se răsucesc cu 80—100 răs/m.

Firele poliamidice cu titrul de circa 200 den sînt multiplicat de 4—5 ori, obținîndu-se un fir cu titrul de circa 800—1 000 den, care se răsucește cu 500 răs/m.

Întinderea la cald se execută asupra firului de 800—1 000 den, în raport de 140%. Încălzirea firului se face fie cu ajutorul băilor de metal Wood, fie cu aer cald, la temperatura de 190°C.

În vederea micșorării contracției și reducerii alungirii firului de 800—1 000 den, acesta se fixează sub tensiune la temperatura de 150—170°C.

Tensionarea firului se realizează printr-o ușoară întindere în timpul fixării, cu 105%. Ultima operație pentru obținerea firului cord este multiplicarea cu 3 și răsucirea firului rezultat cu 350—400 răs/m în S.

În unele procedee tehnologice se obișnuiește ca fixarea să se facă asupra firului final sau asupra rețelei cord. Procedul de termofixare rămâne neschimbat.

Impregnarea firului se face cu triizocianați. Rezistența firului de cord astfel obținut este de 6—8 g/den și alungirea de 12—20%.

TABELA 23

Caracteristicile tehnice ale cordului poliamidic

Caracteristici	Valoarea
Titlul și construcția	840/2
Răsucituri, pe m	470/470
Rezistența la rupere — minimum kg·f/mm ²	12,50
Alungiri la rupere — maximum în %	20
Întindere la efortul de 4,5 kg	3,5
Rezistență relativă la compresiune, în kg·f/mm ²	40
Alungire elastică la efortul de 4,5 kg %	8,5
Rezistență relativă la îmbătrânire, minimum %	95
Contracție la 150°C, maximum %	3
Oboseală la îndoire, minimum	50 000
Oboseală la compresie, %	100

În tabela 24 se arată dezvoltarea producției de cord din poliamide, în comparație cu cel din viscoză și bumbac, în S.U.A. (în mii tone și procentual).

TABELA 24

Dezvoltarea producției de cord din copoliamide în comparație cu cordul din viscoză și bumbac, în S.U.A., în mii de tone și procentual

Felul fibrei	Anul				
	1953	1954	1955	1956	
				Trim. I	Trim. II
	mii tone %	mii tone %	mii tone %	mii tone %	mii tone %
Cord bumbac	7 3,3	6 3,9	7 3,3	1 2,1	1 0,2
Cord viscoză	196 92,9	134 87	185 86	40 86,1	37 82,2
Cord poliamidic	8 3,8	14 9,1	23 10,7	6 12,8	7 15,6
Total	211 —	154 —	215 —	47 —	45 —

La Fabrica de fibre relon de la Săvinești se vor produce și fire cord de 210 den, cablate de 5 ori, în bobine de 5 kg greutate, polimerizarea făcându-se după procedeul continuu, cu fază de presiune, vid și egalizare.

2. CARACTERISTICILE FIBRELOR POLIAMIDICE

1) Rezistența la rupere, în stare uscată, este de 45—50 km. Prin întindere suplimentară, la temperaturi ridicate, rezistența poate fi mărită până la 54—63 km. Rezistența la rupere a poliamidelor obținute prin condensare și prin polimerizare este aceeași.

2) Pierderea de rezistență, în stare umedă, nu trece de 10% față de rezistența în stare uscată.

3) Alungirea totală este de 20—25%, iar în stare umedă crește cu 3—5%. Întinderea elastică este de 35—40% din alungirea totală a fibrelor.

4) Produsele au o stabilitate mare față de deformațiile repetate și stabilitate superioară comparativ cu a fibrelor artificiale și naturale.

5) Fibrele sînt extrem de rezistente la acțiunea microorganismelor (putrezire), precum și față de majoritatea substanțelor chimice, în special a bazelor, la temperatura normală și chiar la temperaturi mai ridicate. Ele nu rezistă la acțiunea acizilor minerali concentrați.

6) Fibrele poliamidice au o higroscopicitate relativ redusă. Apa absorbită de fibre la $\varphi = 65\%$ nu trece de 3,8—4%. Această situație, precum și viteza redusă de absorbție a umidității — transpirației — au drept urmare comportarea defavorabilă a fibrelor, din punct de vedere igienic, ceea ce le limitează domeniile de întrebuințare.

Mărirea higroscopicității fibrelor poliamidice prin introducerea diferitelor grupe hidrofile, în macromoleculele poliamidelor, este una din sarcinile principale în vederea îmbunătățirii însușirilor rășinilor poliamidice și a fibrelor obținute din ele.

7) Fibrele poliamidice se caracterizează printr-o viteză mare de îmbătrînire, adică prin înrăutățirea proprietăților mecanice, în urma acțiunii îndelungate a luminii și a agenților atmosferici. Mecanismul îmbătrînirii nu este complet clarificat.

Pentru creșterea rezistenței la lumină a fibrelor s-a propus adăugarea în rășină a 0,5% dibenzil-fenol ($C_6H_5CH_2$)₂ C_6H_3OH sau β -naftol. Pentru a mări stabilitatea față de acțiunea temperaturilor ridicate, se recomandă să se adauge monomerului, înainte de polimerizare, 2—3%, din greutatea lui, amine substituie.

8) Greutatea specifică este de 1,14.

Proprietățile fibrelor poliamidice, amintite mai sus, sînt reprezentate comparativ cu acelea ale altor fibre chimice, artificiale și sintetice în tabelele 25 și 26 [39].

TABELA 25

Proprietățile fibrelor poliamidice comparativ cu ale altor fibre sintetice

Felul fibrei	Greutatea specifică g./cm ³	Repriza la 65% φ %	Rezistența la rupere la umiditate normală		Rezistența relativă în stare umedă față de rezistența la umiditate nor- mală %	Alungirea la rupere la umidi- tate normală %
			lungimea de rupere km	rezistență specifică kg./mm ²		
Fibre scurte nailon	1,15	4,0	47—62	54—71	91	25—28
Fibre relon	1,15	4,0	60	69	85	30
Fibre poliesterice- fibre dacron	1,38	0,5	27—35	37—48	97	25—40
Fibre poliacrilonitril- orlon 41	1,13	1,0	14—21	15—23	95	26—32
Celofibră viscoză — tip normal	1,52	13,5	14—26	21—40	45—63	11—30
Celofibră viscoză rezistență mare	1,52	13,5	24—30	37—46	48—69	14—21
Bumbac	1,55	8,0	17—53	26—82	100—120	6—10
Lină	1,30	14,5	10—16	13—21	76—97	28—48

Indicii pentru rezistența și alungirea fibrelor chimice, după P. A. Koch — fibre scurte, distanțe între cleme 10 mm.

TABELA 26

Indicii fizico-mecanici ai diferitelor fibre textile

Felul fibrei	Sarcina de rupere specifică kg./mm ²	Alungirea la rupere %
Fibre poliamidice; nailon	47 67	14 25
Fibre poliamidice; perlon, relon	55 63	16 24
Fibre viscoză, tip normal	18 30	15 24
Fibre viscoză de mare rezistență	43 61	19 23
Fibre poliacrilonitril; orlon 81	48 53	15 17
Fibre poliesterice; terilenă	57 88 (100)	7,5 25
Mătase naturală, fir răsucit	41 55	15 22

Rezistențele specifice și alungirea la rupere a firelor chimice după P. A. Koch — distanța între cleme 500 mm.

3. PURTABILITATEA

Valoarea de utilizare a fibrelor poliamidice este determinată în primul rând de rezistența lor excepțională la îndoire și frecare, în comparație cu celelalte fibre.

Schlak [40] dă următoarea caracterizare a avantajelor și dezavantajelor fibrelor poliamidice:

a) *Avantaje*: Elasticitate ridicată; rezistență foarte bună la rupere și la frecare; se pot vopsi ușor; rezistență față de alcali.

b) *Dezavantaje*: Revenire elastică înceată, din această cauză au un tușeu oarecum neplăcut.

H. Klare adaugă la acestea din urmă faptul că fibrele poliamidice au o rezistență slabă la lumină, ca ordine de mărime asemănătoare cu cea a fibrelor celulozice.

4. ÎNTREBUINȚĂRI

În principiu, fibrele poliamidice sînt judicios folosite în acele domenii în care produsele finite sînt supuse unei solicitări însemnate, prin frecare, și trebuie realizată o valoare de utilizare ridicată, fără ca revenirea elastică înceată să deranjeze.

Pentru produse de lenjerie și țesături de calitate superioară, mătasea poliamidică nu se întrebuințează decît rar, din cauza higroscopicității sale reduse. Se întrebuințează pe scară mare la fabricarea ciorapilor. Folosirea fibrelor scurte, în amestec cu alte fibre, bumbac, lînă, viscoză, este foarte eficace și dă posibilitatea de a mări mult durata de purtare a produselor. Proporția de fibre poliamidice din amestec nu trece de 20—25%.

În scopuri tehnice, fibrele poliamidice se întrebuințează la fabricarea următoarelor produse:

- a) cord cu rezistență superioară;
- b) materiale de izolație electrică;
- c) plase rezistente de pescuit, cabluri și odgoane;
- d) țesături filtrante rezistente la acțiunea substanțelor chimice (afară de acizii concentrați);
- e) țesături tehnice, în amestec cu alte fibre;
- f) în chirurgie;
- g) drept curele de transmisie;
- h) înlocuitori temporari de artere etc.

RĂȘINI POLIAMIDICE MODIFICATE

Modificarea însușirilor polimerului, adică modificarea solubilității, temperaturii de topire și a altor indici tehnici importanți poate fi obținută pe două căi:

- a) prin distrugerea regularității structurii polimerului;
- b) prin modificarea compoziției chimice a macromoleculelor, în special prin introducerea în macromolecule a unor grupe funcționale noi.

Distrugerea structurii regulate a polimerului se realizează prin obținerea de copolimeri ai caprolactamei și ai altor monomeri. Mai folosit este produsul de copolicondensare a caprolactamei și a sării.

Încălzind împreună acești monomeri, în condițiile de obținere a rășinilor relon și nailon, se formează o rășină poliamidică cu următoarea structură:



Acest produs nu are o structură regulată ca rășinile relon și nailon, întrucît succesiunea a 4, 5 și 6 grupe metilenice din macromoleculă poate varia, în funcție de proporția monomerilor și condițiile de reacție.

Prin distrugerea regularității structurii, se reduc posibilitățile de formare a legăturilor de hidrogen dintre macromolecule, crește solubilitatea și se reduce temperatura lor de topire. Influența proporției dintre monomerii asupra însușirilor polimerului obținut este arătată în figură 57.

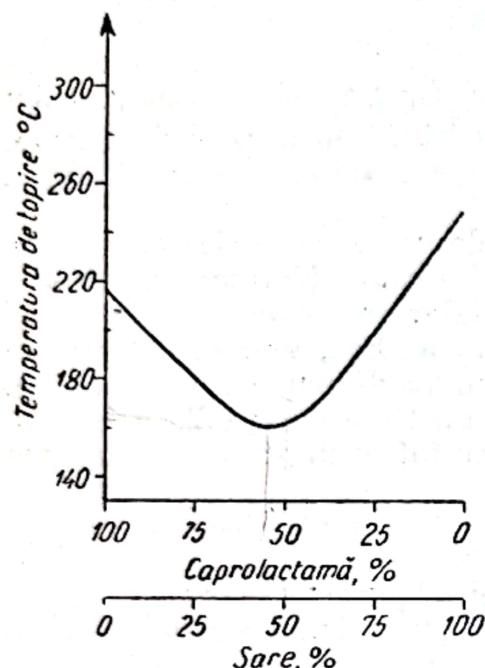


Fig. 56. Influența proporției monomerilor asupra temperaturii de topire a rășinii poliamidice modificate.

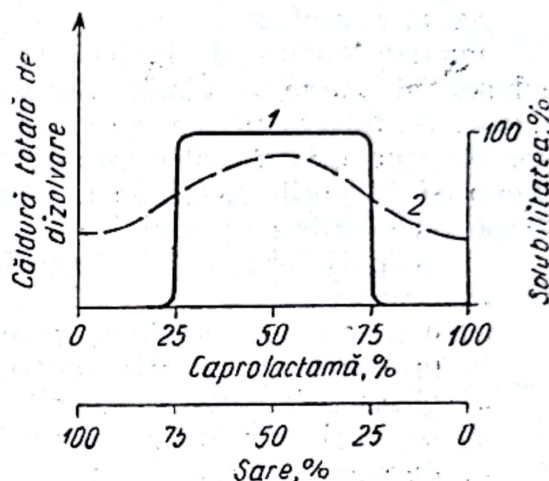


Fig. 57. Influența proporției monomerilor asupra proprietăților rășinii poliamidice modificate:

1 — solubilitatea în amestec de CH_3OH sau $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ cu apa (90 : 10); 2 — căldura totală de dizolvare.

Cum reiese din figura 56, temperatura de topire a copolimerilor este mult mai redusă decât a rășinilor relon și nailon. De exemplu produsul obținut prin condensarea a 50% caprolactamă și 50% sare AH se topește la 160...165°C. Simultan crește și solubilitatea.

Modificarea proporției dintre numărul de grupe metilenice și grupe $-\text{CO}-\text{NH}-$ din macromolecule este mult mai simplu de realizat la obținerea unor rășini poliamidice de tip nailon, variind acizii bibazici și diaminele folosite la policondensare.

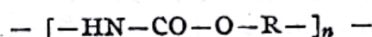
Modificarea proporției dintre numărul de grupe metilenice și grupe $-\text{CONH}-$ nu influențează solubilitatea polimerului (menținând o structură regulată), însă influențează mult temperatura sa de topire. În general, o dată cu creșterea numărului de grupe metilenice nepolare, intercalate între grupele polare $-\text{CONH}-$ din macromolecula polimerului, temperatura de topire scade.

Modificări importante ale însușirilor poliamidelor, în special modificarea higroscopicității, solubilității și probabil și a intensității procesului de îmbătrânire, fără a distruge structura regulată a polimerului, se pot realiza numai prin introducerea altor grupe funcționale în molecula monomerului sau polimerului.

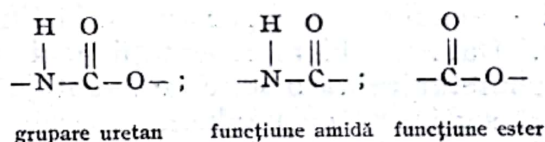
Capitolul II

FIBRE DIN POLIURETANI

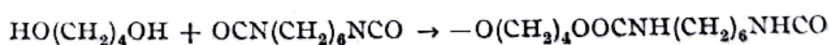
Poliuretanii [41] sînt substanțe macromoleculare în a căror catenă principală alternează grupări funcționare uretanice între radicalii organici:



Poliuretanii ocupă din punct de vedere funcțional un loc intermediar între poliamide și poliesteri (gruparea caracteristică uretanilor cuprinde atât funcțiunea amidă cît și funcțiunea ester):



Poliuretanii liniari sînt compuși macromoleculari ce se obțin prin acțiunea diizocianaților cu glicolul [42]. De exemplu, prin policondensarea 1,4 — butandiolului și hexametilen-diizocianatului se obțin poliuretani, așa-numitul perlon U:



care se întrebuințează pentru obținerea de monofilamente, lacuri și diferite mase plastice.

Perlonul U se utilizează mai puțin pentru prelucrarea sub formă de fibre poliuretanice decît poliamidele, deoarece cristalizează foarte repede și monofilamentele se întind greu.

În ultimii ani s-au pus la punct metode de obținere, plecînd de la poliuretani, a unor tipuri noi de fibre sintetice ce se caracterizează printr-o elasticitate mare, așa-numitele fibre elastomere de tipul spandex [43].

PROPRIETAȚILE ȘI INTREBUINȚARILE FIBRELOR DIN POLIURETANI

— Fibrele poliuretanic prezintă o stabilitate mai bună la lumină comparativ cu fibrele poliamidice.

— Lungimea de rupere a lor atinge 36—40 km, iar alungirea nu trece de 10—12% la monofilamentele pentru perii. Fibrele din poliuretani elastomeri se caracterizează prin rezistențe bune, alungiri la rupere de 700—750% și printr-o deformare permanentă după întindere și relaxare în condiții standard de aproximativ 15%.

— Valoarea higroscopicității fibrelor poliuretanic este mult redusă față de aceea a poliamidelor, atingând doar 1—1,5% chiar pentru $\varphi = 100\%$.

— Poliuretanii folosiți la obținerea fibrelor posedă greutate moleculară ce nu depășesc 15 000.

— Greutatea specifică a fibrelor poliuretanic ($d = 1,2$) este ceva mai mare decât a celor poliamidice ($d = 1,13-1,14$), însă mult mai redusă decât a fibrelor hidratcelulozice ($d = 1,52$).

— Temperatura de topire a fibrelor poliuretanic este de 183°C .

— Din punct de vedere tinctorial, fibrele poliuretanic se vopsesc cu coloranți acizi la pH mai mic decât 2 și în coloranți bazici la $pH = 10$.

Până nu de mult, fibrele poliuretanic s-au folosit numai în mod limitat, în special la monofilamente, pentru păr artificial, care să înlocuiască părul de porc. Datorită higroscopicității mai reduse și rigidității mai mari, fibrele poliuretanic au o serie de avantaje față de fibrele poliamidice pentru acest sortiment de produse.

Fibrele din poliuretani elastomeri caracterizate prin rezistența bună și elasticitate deosebită își găsesc utilizări pe de o parte în sectorul ocupat actualmente de firele de cauciuc vulcanizate (corsete) și pe de altă parte în întregul sector textil pentru obținerea de țesături extensibile.

Capitolul III

FIBRELE POLIESTERICE

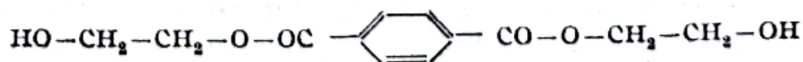
Fibrele poliesterice se situează, ca importanță, pe aceeași treaptă ca fibrele poliamidice și poliacrilonitrilice. Din punctul de vedere al constituției chimice se obțin prin policondensarea hidroxiacizilor sau diacizilor cu dialcoli [44,45]. Fibrele poliesterice fac parte din grupa fibrelor sintetice eterocatenare, se obțin prin filarea din topitură și au proprietăți asemănătoare lînii.

Prin policondensarea acidului tereftalic cu etilenglicolul se obțin lanțuri macromoleculare liniare de polietilentereftalat, care pot să se orienteze paralel unele cu altele prin filare, apoi întindere. Firele astfel obținute au o cristalinitate ridicată, fapt care le conferă o rezistență bună la apă.

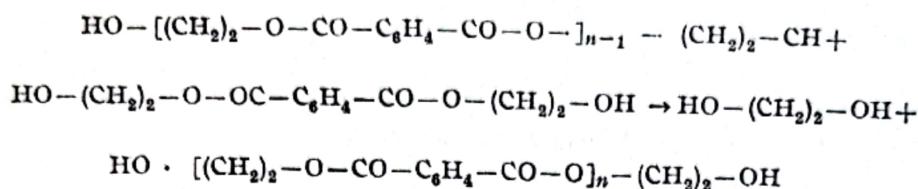
Această fibră sintetică, preparată mai întâi în Anglia sub denumirea de terilen, apoi în Statele Unite (dacron), se fabrică în prezent în numeroase țări sub diferite denumiri: *teron* (Republica Socialistă România), *lavsan* (U.R.S.S.), *lanon* (R.D.G.), *tesil* (R.S.C.), *enkalen*, *terlenka* (Olanda), *terital* (Italia), *tetron* (Japonia), *amilor* (S.U.A.) etc.

Etilenglicolul poate fi preparat prin mai multe procedee: prin hidroliza clorhidrinei glicolului, obținută prin tratarea etenei cu acid hidloros, precum și prin hidratarea oxidului de etilen rezultat din oxidarea etilenei. Acidul tereftalic se produce prin oxidarea p-xilenului, a p-cimenului sau a altor derivați ai benzenului. Oxidarea poate fi realizată cu 10–35% acid azotic, la 150°C, sub presiune, în prezența de catalizatori (mercur sau uraniu). Alte procedee utilizează oxidarea cu aer, drept catalizator fiind folosit naftenatul de cobalt.

Poliesterificarea directă a acidului tereftalic cu etilenglicol nu conduce decât la produse cu grad mic de policondensare, ca urmare a caracterului foarte limitat al reacției [46,47]. Pentru a obține lanțuri macromoleculare suficient de lungi este necesar să se recurgă la o reacție de transesterificare între dimetiltereftalat și glicol, ceea ce dă mai întâi ditereftalatul (β -hidroxietilic):



Policondensarea este apoi realizată prin încălzire, îndepărtând glicolul liberat prin distilare. Este necesar să se lucreze sub presiune redusă și la temperatură înaltă, pentru a menține mediul fluid, a ușura îndepărtarea glicolului și a obține o viteză de reacție convenabilă:



Pentru a ușura reacția de transesterificare se folosesc diverși catalizatori. Trebuie evitate impuritățile metalice care îngreuiază reacția de policondensare, colorează poliesterul și scad rezistența firului. De aceea pentru construirea aparaturii necesare reacției se folosește oțel inoxidabil sau alt material acoperit cu tantol.

Polietilentereftalatul (fig. 58) se prezintă sub formă de granule, care se topesc și apoi se filează în condiții comparabile celor utilizate la fabricarea nailonului. Firul întărit în curent de aer este bobinat, apoi supus unei întinderi de 400–600%, la temperatura de 70–80°C. El prezintă acum un grad foarte înalt de cristalinitate corespunzând unei structuri fibroase.

Firele din politereftalat de glicol au o densitate de 1,38 și se topesc la 250°C. Rezistența poate atinge 70 kg/mm², la o alungire la rupere între 10–20%. Ele absorb o cantitate mică de apă (0,4 la 65% φ), ceea ce nu afectează sensibil proprietățile lor mecanice.

Politereftalatul de glicol prezintă o remarcabilă rezistență la lumină și la căldură, pînă la 150°C. Ca urmare a caracterului termoplastic, fibrele acestui poliester trebuie să fie stabilizate și fixate printr-un tratament termic la temperatura de 150°C, pentru a le asigura o stabilitate dimensională bună dacă trebuie supuse la spălări și călcări repetate. Cu toată prezența legăturilor esterice în lanțul molecular, politereftalatul de glicol rezistă bine la agenți hidrolizanți, ceea ce trebuie atribuit cristalinității sale mari. El este insolubil în majoritatea solvenților organici, exceptînd m-crezolul, acidul trifluoracetic, o-clorofenolul la cald și amestecul format din trei părți fenol și două părți tetraclorețan. Polietilentereftalatul rezistă bine la agenții de oxidare (exceptînd acidul azotic), nu este degradat de agenții de albire obișnuiți și nu arde decît lent.

Ca urmare a absorbției foarte slabe de apă a fibrelor de politereftalat de glicol, vopsirea lor ridică probleme dificile, chiar dacă se folosesc coloranți speciali pentru acetatul de celuloză. Este necesar să se lucreze la temperatură înaltă și sub presiune.

Fibrele din politereftalat de glicol pot fi utilizate ca și poliamidele pentru lenjerie, cămăși, jersey, bluze, fețe de masă, țesături pentru mobile. Se întrebuintează de asemenea în amestec cu poliamidele sau bumbacul pentru lenjerie, cămăși etc. Amestecurile cu lîna se întrebuintează la

obținerea de țesături neșifonabile. În comparație cu țesăturile din poliamide, cele din dacron sau tergal prezintă avantajul de a se spăla ușor și de a se usca foarte repede, fără să trebuiască să fie călcate. Țesăturile din poliester au numeroase întrebuințări comerciale, în timp ce monofilamentele cu diametru mare se întrebuințează pentru fabricarea plaselor de pescuit și a cordului.

Numeroase brevete semnalează posibilitatea de a se utiliza textile din poliesteri aromatici variați. Nu s-a realizat pe scară industrială decât o nouă fibră poliester „Kodel”, în Statele Unite. Este vorba de un poliester din acid tereftalic și un diol cu inel ciclic substituit în para, pentru a-și păstra simetria moleculară.

TEHNOLOGIA FABRICĂRII POLIETILENTEREFTALATULUI

Când se fabrică polietilen tereftalat din dimetiltereftalat și etilenglicol sînt necesare următoarele operații:

- pregătirea amestecului de reacție;
- transesterificarea;
- precondensarea la presiune normală;
- policondensarea la vid;
- extruderea sub formă de bandă;
- tăierea benzii în granule;
- uscarea granulelor sub vid pînă la umiditatea necesară.

Cele două etape ale reacției de obținere a polietilentereftalatului sînt următoarele:

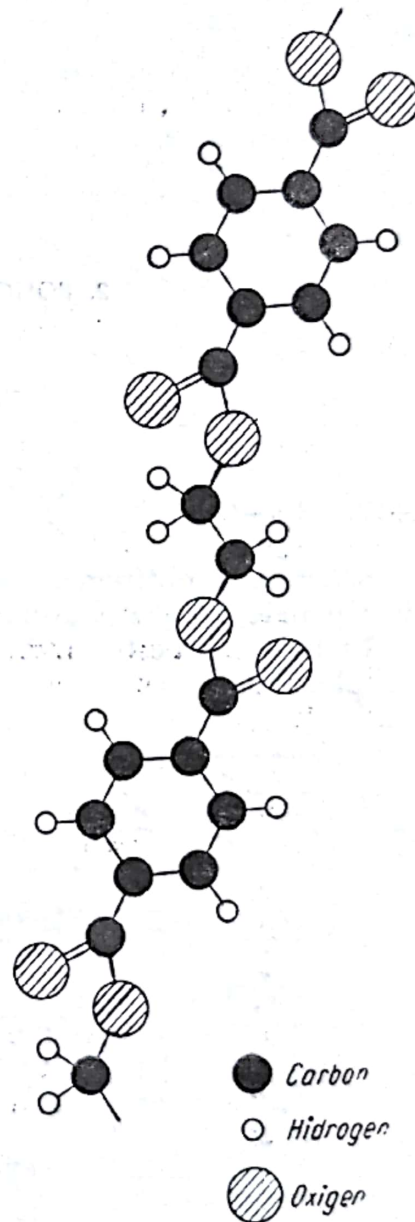
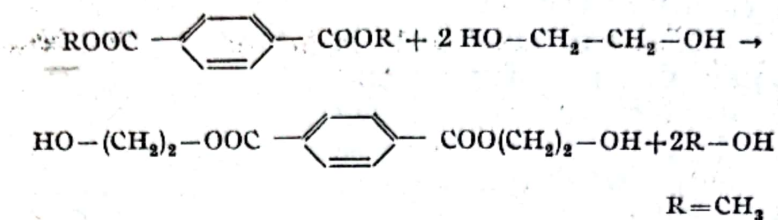
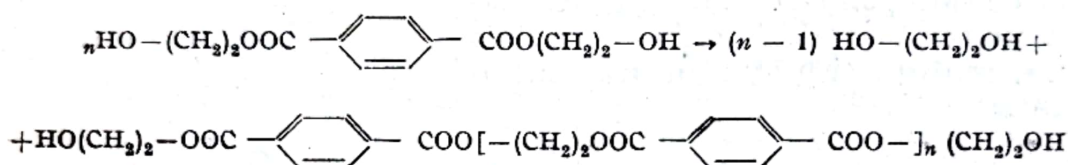


Fig. 58. Configurația lanțului macromolecular al politereftalatului de glicol.

1. TRANSESTERIFICAREA



2. POLICONDENSAREA PROPRIU-ZISĂ



Schematic, obținerea polietilentereftalatului plecând de la materii prime uzuale se poate urmări în figura 59.

În figura 60 este indicată schema instalației de sinteză a polietilentereftalatului.

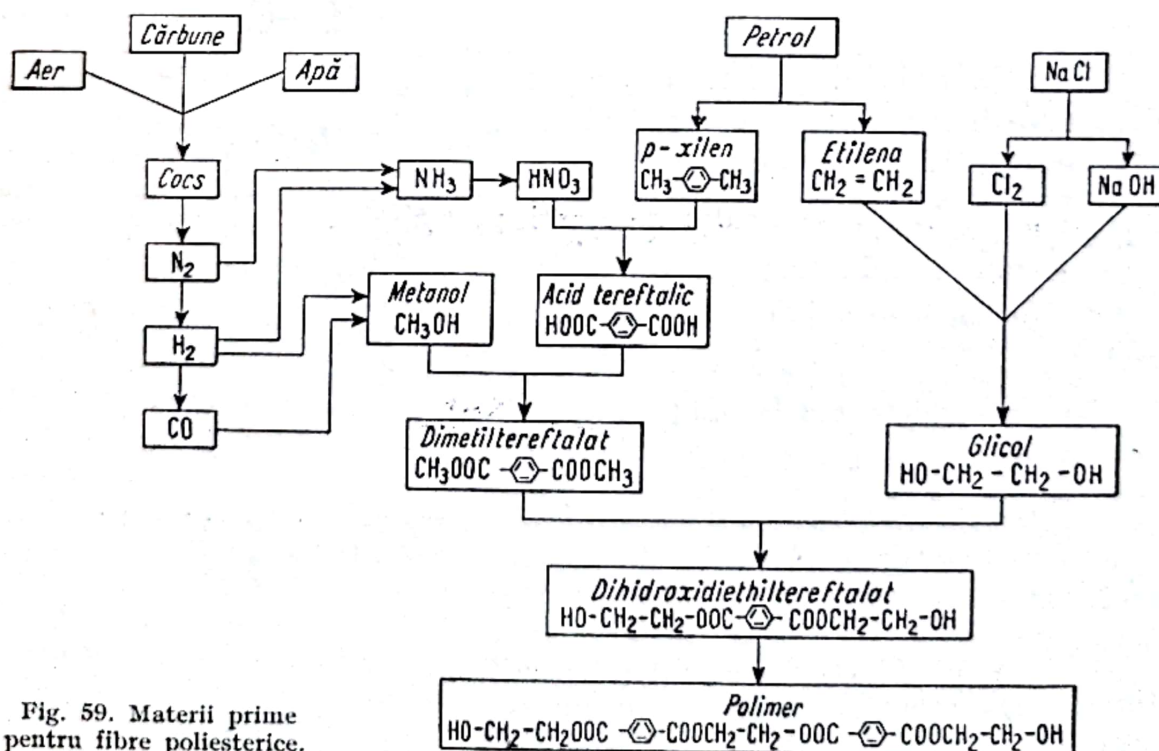


Fig. 59. Materii prime pentru fibre poliesterice.

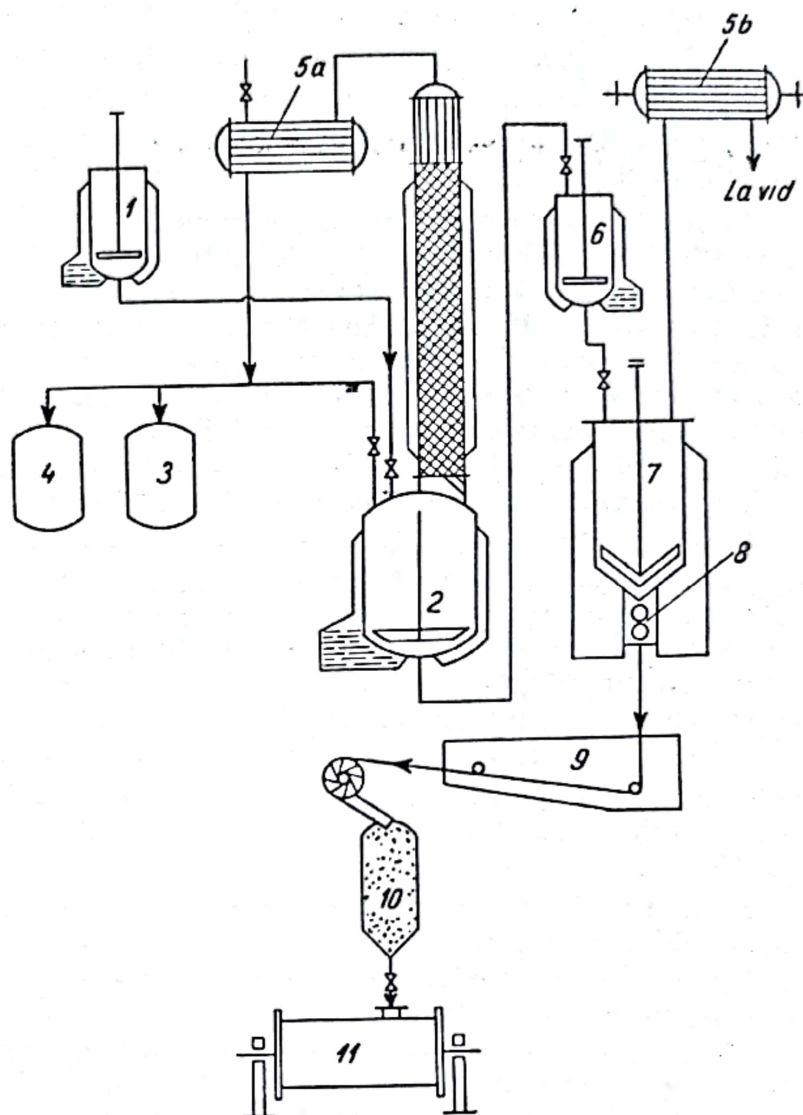


Fig. 60. Schema instalației de fabricare a polietilente-reftalatului:

1 – topitor; 2 – reactor de transesterificare; 3 – rezervor de metanol; 4 – rezervor de glicol; 5 a, b – condensator; 6 – reactor de precondensare; 7 – reactor de policondensare la vid înaintat; 8 – pompa de extrudare; 9 – baia de răcire; 10 – mașina de tăiat granule; 11 – uscător rotativ cu vid.

În topitorul 1, care servește drept vas de pregătire a amestecului de reacție, se introduce cantitatea de dimetiltereftalat și apoi de etilenglicol, calculată pentru o șarjă, în raport molar de 1:2, 1–2,6. Se încălzește pînă la 145–155°C, temperatură la care dimetiltereftalatul se topește și se pornește agitatorul pentru omogenizarea amestecului, care se realizează după 10–20 min. Dacă nu se introduce catalizatorul, amestecul poate fi păstrat la temperatura de 145–155°C, timp de 3–5 zile, fără ca reacția de policondensare să fie inițiată.

Catalizatorii se introduc de obicei sub formă de suspensii fine în etilenglicol. În practica industrială la policondensarea dimetiltereftalatului cu etilenglicol se folosesc mai multe sisteme catalitice, cantitățile fiind calculate față de dimetiltereftalat astfel:

- 1) 0,05% acetat de zinc + 0,05% oxid de plumb;

- 2) 0,05 – 0,08% acetat de cobalt + 0,02 – 0,05% oxid de plumb;
- 3) 0,05 – 0,07% acetat de zinc + 0,03 – 0,05% oxid de stibiu;
- 4) 0,05 – 0,07% acetat de cobalt + 0,03 – 0,05% oxid de stibiu;
- 5) 0,1% trifenilfosfit + 0,04 – 0,05% oxid de stibiu + 0,01 – 0,02% oxid de plumb.

Concentrația catalizatorului influențează direct viteza de reacție. Se constată că, folosind catalizatori sub o anumită limită, reacția nu poate fi desăvârșită. După introducerea catalizatorului urmează o agitare puternică, timp de 5–10 min. Amestecul de reacție astfel pregătit poate fi introdus în reactorul de transesterificare 2, reacția avînd loc sub curent de azot purificat de oxigen. După barbotarea azotului timp de 5–10 min (timp necesar pentru înlocuirea aerului), temperatura se ridică la 185–200°C, cînd are loc reacția de transesterificare iar metanolul care distilă se condensează în condensatorul 5, *a* și se colectează în rezervorul 3.

Temperatura reacției de transesterificare este unul dintre parametrii principali, a cărei reglare trebuie făcută cu toată atenția, deoarece prin depășirea temperaturii de 200°C o parte din excesul de etilenglicol poate să distile și chiar să înceapă reacția de policondensare. De asemenea, de temperatură depinde și viteza reacției de transesterificare. Creșterea temperaturii influențează favorabil viteza reacției.

La temperaturi pînă la 175°C, reacția de transesterificare se realizează într-un timp infinit. Deci practic trebuie utilizate temperaturi mai mari de 175°C. La temperaturi de 190–200°C, durata reacției se reduce la 2–3 ore.

După terminarea reacției de transesterificare, diglicoltereftalatul sub forma lichidă la temperaturi de circa 180°C este filtrat printr-un filtru situat de obicei la partea inferioară a reactorului și trecut sub presiune de azot în precondensatorul 6, unde se introduce agentul, de matare pentru fibre mate sau pigmentul de colorare pentru fibre colorate în masă. Urmează o agitare puternică de 15–25 min, după care masa de reacție este trecută sub presiune de azot în autoclava de policondensare 7. După distilarea cantității teoretice de metanol, temperatura se poate ridica la peste 200°C, oprind parțial sau total reacția de precondensare. Etilenglicolul distilat condensează în condensatorul 5, *b* și se colectează în rezervorul 4, iar reactorul de precondensare poate deveni chiar inutil. În acest caz, masa de reacție este trecută direct din reactorul de transesterificare în autoclavă, în care se introduce și agentul de matare sau pigmentul de colorare. În figura 61 se dă un tip de autoclave de policondensare la vid înaintat [48].

Problema cea mai dificilă în construcția autoclavei este etanșarea agitatorului. În practica industrială se folosesc autoclave cu agitatoare etanșate cu bușe de construcție specială, introduse în camere cu vid. Unele autoclave sînt prevăzute cu aparate care indică variația viscozității în sistem, de unde se poate determina stadiul reacției. Regimul de temperatură și reacția de policondensare variază în timp. Reacția în faza inițială decurge la 220–235°C și 10–40 mm Hg; iar în faza finală,

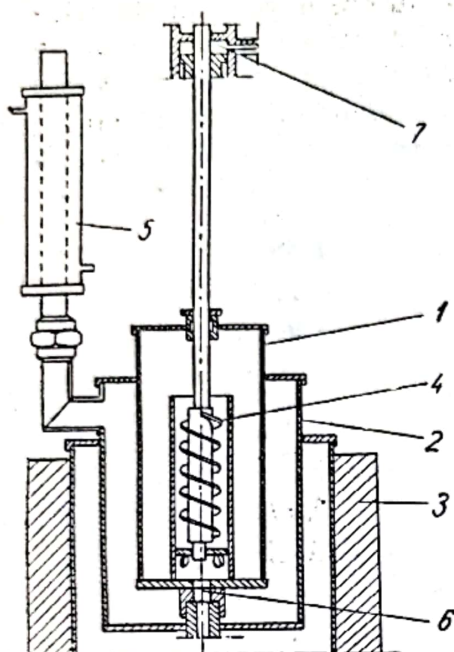


Fig. 61. Autoclavă de policondensare:

1 — corpul autoclavei; 2 — manta de încălzire; 3 — încălzirea electrică; 4 — agitator cu închidere hidrolică de Hg; 5 — condensator; 6 — gură de extrudare; 7 — intrarea azotului.

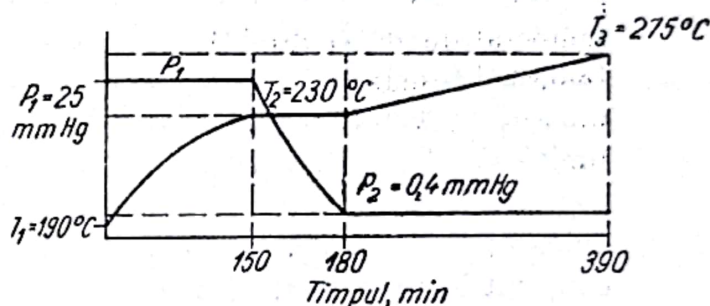


Fig. 62. Variația în timp a temperaturii și presiunii în operațiile de sinteză a polietilentereftalatului.

temperatura crește pînă la 270—280°C, iar presiunea scade pînă la 0,1—0,5 mm Hg. Efectuarea unui vid cît mai înaintat în autoclavă este o condiție indispensabilă obținerii unui polimer cu greutate moleculară suficient de mare pentru a se fila în fibre cu proprietăți corespunzătoare.

Variația temperaturii și presiunii în timpul transesterificării și policondensării se poate urmări în figura 62.

După terminarea reacției de policondensare, topitura este extrusă sub presiune de azot (0,5—6 at) sau cu o pompă cu roți dințate 8, printr-o filieră cu unul sau mai multe orificii plate sau rotunde. Banda este trecută prin baia de răcire cu apă 9, la mașina de tăiat granule 10, iar de aici la uscătorul 11. Temperatura cu care intră banda în mașina de tăiat este funcție de viteza de tragere a acesteia. Uscarea granulelor se face la temperatura de 100—110° și presiune de 0,2—0,3 mm Hg. Pentru răcirea benzii se practică și sistemul de răcire la suprafața apei la temperatura de 120—135°C. În acest caz, apa se evaporă imediat de la suprafața benzii de polimer și uneori uscarea granulelor nu mai este necesară. Consumurile specifice de materiale pentru 1 kg polietilentereftalat în aceste condiții sînt:

dimetiltereftalat, kg	0,9 — 1,03
etilenglicol, kg	0,35 — 0,45

S-au mai elaborat o serie de procedee de obținere a polietilentereftalatului din acid tereftalic și etilen oxid în mediu apos, în prezența de H_2SO_4 , sau direct din acid tereftalic și etilenglicol, fără ca ele să capete aplicare industrială [46].

Polietilentereftalatul pentru fibre sintetice trebuie să aibă următoarele caracteristici:

viscozitate relativă	1,38
viscozitate intrinsecă $[\eta]$, poise	0,78
grad de polimerizare	136
greutate moleculară	25 000
greutate specifică, gf/cm^3	1,3
temperatura de topire, $^{\circ}C$	254–260
cenușă, % max.	0,001
umiditate, %	0,001
topitura	clară
culoarea	incolor
conținut în monomer, % max.. . . .	0,5

FABRICAREA MĂTĂSII POLIESTERICE

Polietilentereftalatul poate fi filat atât din soluție cât și din topitură — practic însă se aplică numai ultimul procedeu. Filarea din soluție prezintă doar interes teoretic. Pentru filarea din soluție, polimerul în concentrație de 20–25% se dizolvă în amestecuri binare de solvenți organici, componentul principal fiind acidul tricloracetic CCl_3COOH , solventul cel mai eficient. Se obțin soluții clare, transparente și filabile.

1. PROCESUL TEHNOLOGIC DE OBȚINERE A FIRELOR

Filarea din topitură a polietilentereftalatului se deosebește de cea a policaprolactamei, prin următoarele caracteristici mai importante.

1) Polietilentereftalatul, la temperatura de topire, este mai puțin termostabil decât policaprolactama, din care cauză polimerul trebuie menținut în stare topită, un timp cât mai scurt. Din aceste motive, realizarea unei filări continue, sincronizate cu policondensare, întâmpină dificultăți mari la polietilentereftalat. Literatura de specialitate nu indică utilizarea industrială a acestui procedeu. Menținerea timp îndelungat a

topiturii de polietilentereftalat pe conductele de alimentare a capetelor de filare ar duce la degradarea macromoleculelor. Pentru filarea mătăsii este foarte puțin probabil în stadiul actual că procedeul continuu de filare și policondensare va găsi aplicare la polietilentereftalat. Este posibil ca la filarea fibrelor scurte să se găsească soluții pentru utilizarea industrială a acestui procedeu.

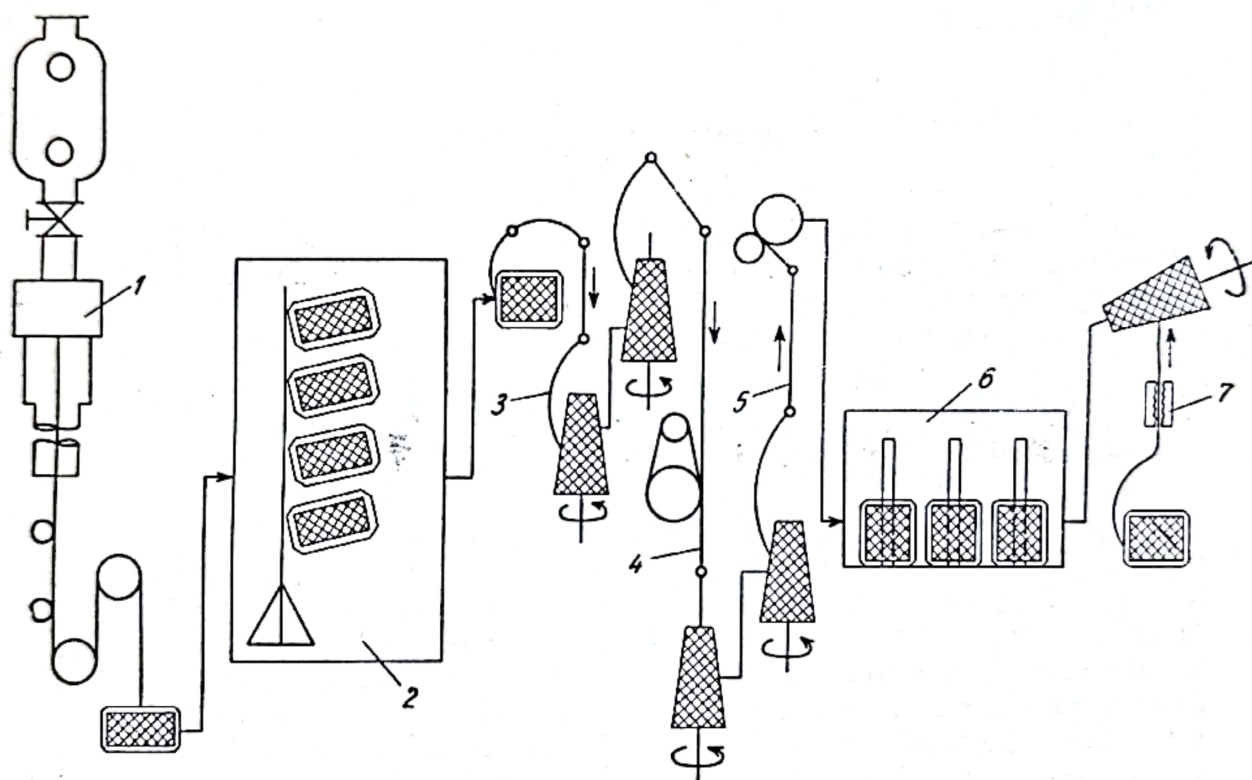


Fig. 63. Schema filării mătăsii poliesterice:

1 — filarea; 2 — condiționarea; 3 — prerăsucirea; 4 — întindere la cald; 5 — răsucirea; 6 — fixarea; 7 — bobinarea.

2) Firele de polietilentereftalat, spre deosebire de cele poliamidice, au imediat după filare o structură amorfă, care din punct de vedere termodinamic este instabilă [49]. Din această cauză, firele sînt și foarte friabile. Tendința de a-și modifica faza și friabilitatea impune ca intervalul dintre filare și întindere să fie cît mai scurt, iar condițiile climatice din camera de condiționare să fie păstrate cu mare severitate.

3) Întinderea firelor pe bază de polietilentereftalat nu se poate realiza decît la cald, din cauza temperaturii de tranziție de ordinul II, ridicată de 80°C [50]. De aici necesitatea introducerii la mașinile de întins a unui organ încălzit.

4) Firele pe bază de polietilentereftalat nu conțin fracțiuni cu greutate moleculară mică, deci operația de extracție poate fi înlăturată. În cazul în care fixarea se face în mediu uscat dispăre și necesitatea uscării ulterioare.

Tehnologia filării mătăsii poliesterice cuprinde următoarele operații:

- 1) Filarea.
- 2) Condiționarea.
- 3) Prerăsucirea.
- 4) Întinderea la cald.
- 5) Răsucirea.
- 6) Fixarea.
- 7) Bobinarea.

2. PARAMETRII TEHNOLOGICI

1) *Filarea.* Materia primă folosită la fabricarea mătăsii pe bază de polietilentereftalat o constituie granulele de polimeri de dimensiune $4/2 - 3/2$ mm.

Polimerul trebuie să îndeplinească următoarele condiții:

- viscozitatea relativă 1,38 — 1,42 poise;
- greutatea moleculară, minimum 25 000;
- umiditatea polimerului 0,01%;
- punctul de topire 260 — 263 °C.

Granulele trebuie să fie incolore, curate și nedegradate. Alimentarea instalației de filare cu granule de polimer se face printr-un buncăr montat la partea superioară a instalației, buncăr ce are 100 kg capacitate și se încarcă periodic la 8—10 zile. După încărcare se spală cu gaz inert, pentru îndepărtarea oxigenului. Temperatura topitorului se stabilește în funcție de viscozitatea polimerului la 275—285 °C. În aceste condiții, viscozitatea topiturii este destul de ridicată și variază între 2 000—3 500 poise [50]. În cazul utilizării dinilului ca mediu de încălzire a capului de filare, aceasta trebuie încălzit și circulat sub presiune. Se practică și încălzirea prin inducție. Pentru ca topitura de polietilentereftalat să nu se depolimerizeze, circuitul între colector și filieră trebuie să fie cât mai scurt, temperatura să fie riguros respectată, iar conținutul în umiditate să fie cât mai mic.

Topitura de polietilentereftalat este preluată de pompa de dozare și debitată prin filtru la filieră. Pompetele de dozare folosite la fabricarea mătăsii poliesterice au capacitatea de 0,6—2,4 cm³/rot. Turația pompetelor de filare variază între 10 și 20 rot/min. Temperatura blocului pompetelor se menține aproximativ egală cu temperatura vasului de topire. Filiera e construită din V₂A sau V₄A, conține 4—25 orificii cu diametru de la 0,2 la 0,6 mm. Temperatura filierii se stabilește, în funcție de viscozitatea polietilentereftalatului, la 280—285 °C; însă nu trebuie să depășească 300 °C, deoarece la această temperatură polimerul se degradează.

Curățirea capului de filare (grătarul de topire, pompa etc.) se face prin spălare cu trietanolină tehnică (lipsită de apă), la temperatura de 258 °C timp de o oră. Piese capului de filare se tratează apoi cu etilenglicol, un timp scurt la 160—190 °C, după care se spală cu apă și

se verifică gradul de curățire; apoi se montează capul de filare. Uneori, faza de tratare cu trietanolamină este eliminată. Filamentele de topitură care ies din orificiile filierii sînt răcite în turnul de filare, prevăzut cu manta dublă pentru circulația apei. Răcirea filamentelor în tubul de filare se face mai puternic decît în cazul policaprolactamei, deoarece temperatura lor mai ridicată duce la posibilitatea lipirii între ele. Prepararea mătăsii filate se face cu emulsii concentrate (18–20%), prin intermediul rolelor de preparație. Compoziția emulsiilor de uleiuri este asemănătoare cu aceea folosită la mătasea poliamidică.

Turația rolelor de preparație se stabilește astfel încît conținutul de preparație pe fir să fie de 1–2%. Firele de mătase sînt apoi trecute pe rolele conductoare, după care sînt înfășurate pe bobină. Antrenarea bobinei se face prin valțuri de fricțiune. Viteza de filare variază între 600 și 1 000 m/min. Greutatea mătăsii depusă pe bobină poate ajunge pînă la 1–3 kg. Bobinele sînt confecționate din carton presat, ca și cele utilizate pentru mătasea poliamidică, însă cu un diametru mai mare.

Dacă nu se respectă parametrii de fabricație, numărul ruperilor la filarea mătăsii pe bază de polietilentereftalat este mai mare decît la mătasea poliamidică. Pentru micșorarea numărului de ruperi ale filamentelor filate se recomandă includerea unor solvenți în rășina tereftalică, în concentrație de 7–10%, care să acționeze ca agenți de plastifiere [51]. În acest scop se pot utiliza metilnaftalina, difenilmetanul, difeniloxidul, difenilbenzofenona. După filare și prelucrare, plastifiantul (solventul) este îndepărtat prin spălare cu un alt solvent, ca, de exemplu, tetraclorură de carbon, metanol sau acetonă.

2) *Conditionarea*. După filare, bobinele sînt condiționate la 20–22°C și $\phi = 65–70\%$. Durata condiționării nu trebuie să fie prea mare, pentru a nu se mări corespunzător și friabilitatea firelor. De asemenea, tendința de modificare de fază ar putea conduce la cristalizări neomogene, din care cauză ar putea rezulta fire întinse neuniform. Durata de condiționare se stabilește la 10–12 ore. În nici un caz nu trebuie să depășească 24 de ore.

3) *Prelucrarea textilă* a mătăsii pe bază de polietilentereftalat nu prezintă deosebiri față de prelucrarea textilă a mătăsii poliamidice. Răsucirea preliminară, răsucirea finală și rebobinarea în cruce se fac în mod asemănător și pe același utilaj. Răsucirea preliminară nu este totdeauna obligatorie.

4) *Întinderea mătăsii polietilentereftalice* este operația cea mai importantă în prelucrarea textilă. Ea se face la cald, la temperatura de 75–130°C, și are ca efect și o modificare de fază. Fibrele polietilentereftalice trec din starea amorfă în stare cristalină. Alegerea temperaturii de întindere este funcție de viteza de debitare, de finețea firului și de dimensiunile dispozitivului de încălzire. În funcție de dispozitivul de încălzire, se stabilesc viteze de debitare de la 300 la 150 m/min și temperatura de la 130 la 100°C.

Raportul de întindere poate varia, în funcție de grosimea filamentului, de la 1:3,8 la 1:5 (380% — 500%).

Turația fuselor la mașina de întins este de 5 500 — 8 000 rot/min. În aceste condiții, mătasea primește pe mașina de întins circa 20 răs/m. În cazul întinderii mătăsii poliesterice se folosește tot o mașină de răsucit și întins, la care s-a adoptat un dispozitiv necesar încălzirii firului. Mai frecvent se utilizează organe de încălzire sub forma unui tub prin care circulă aer încălzit și care este montat între dispozitivul de alimentare și rola de întindere.

5) *Fixarea*. Mătasea pe bază de polietilentereftalat în condiții de umiditate și temperatură ridicată se contractă până la 8—10%. Fixarea mătăsii poliesterice se face pe bobine în stare tensionată în baie de apă, fierbinte la 98—110°C, timp de 2 ore, sau în vaporii de apă saturați, la temperatura de 110—130°C. Ridicarea temperaturii peste 130°C trebuie evitată pentru a nu duce la depolimerizarea hidrolitică a polietilentereftalatului. Aparatele folosite la fixarea cu apă fierbinte sînt constituite din autoclave metalice, prevăzute cu 20—24 coloane perforate. Capacitatea de încărcare a acestor autoclave este de 80—100 bobine de mătase. Fixarea cu vaporii de apă se face în autoclave de oțel inoxidabil, racordate la circuitul de abur și vid. Mătasea fixată se bobinează pe țevi de carton presat, în vederea sortării și ambalării.

Sortarea mătăsii tereftalice se face pe trei calități, cărora li se impun aceleași condiții ca și în cazul mătăsii poliamidice.

3. FABRICAREA FIBRELOR POLIESTERICE

Datorită proprietăților caracteristice asemănătoare lînii, fibrele poliesterice se utilizează în cantități însemnate sub formă de fibre scurte. Sînt cunoscute materiale confecționate din fibre poliesterice 100% sau în amestec cu lînă, bumbac, celofibră etc.

Tehnologia fabricării fibrelor poliesterice cuprinde mai multe operații (fig. 64), filarea urmînd în general același principiu și utilizînd aceeași instalație ca și filarea mătăsii [50].

4. ÎNSUȘIRILE FIBRELOR POLIESTERICE ȘI UTILIZĂRILE LOR

Proprietățile cele mai importante ale fibrelor poliesterice sînt capacitatea mică de sorbție la umezeală, modul mare de elasticitate și rezistența termică bună, așa cum rezultă din tabela 27.

La acestea se adaugă și altă însușire, care, în special pentru textilele finisate, oferă mari avantaje, ca, de exemplu, calitatea de a nu pierde dungile făcute cu fierul de călcat (pliseuri).

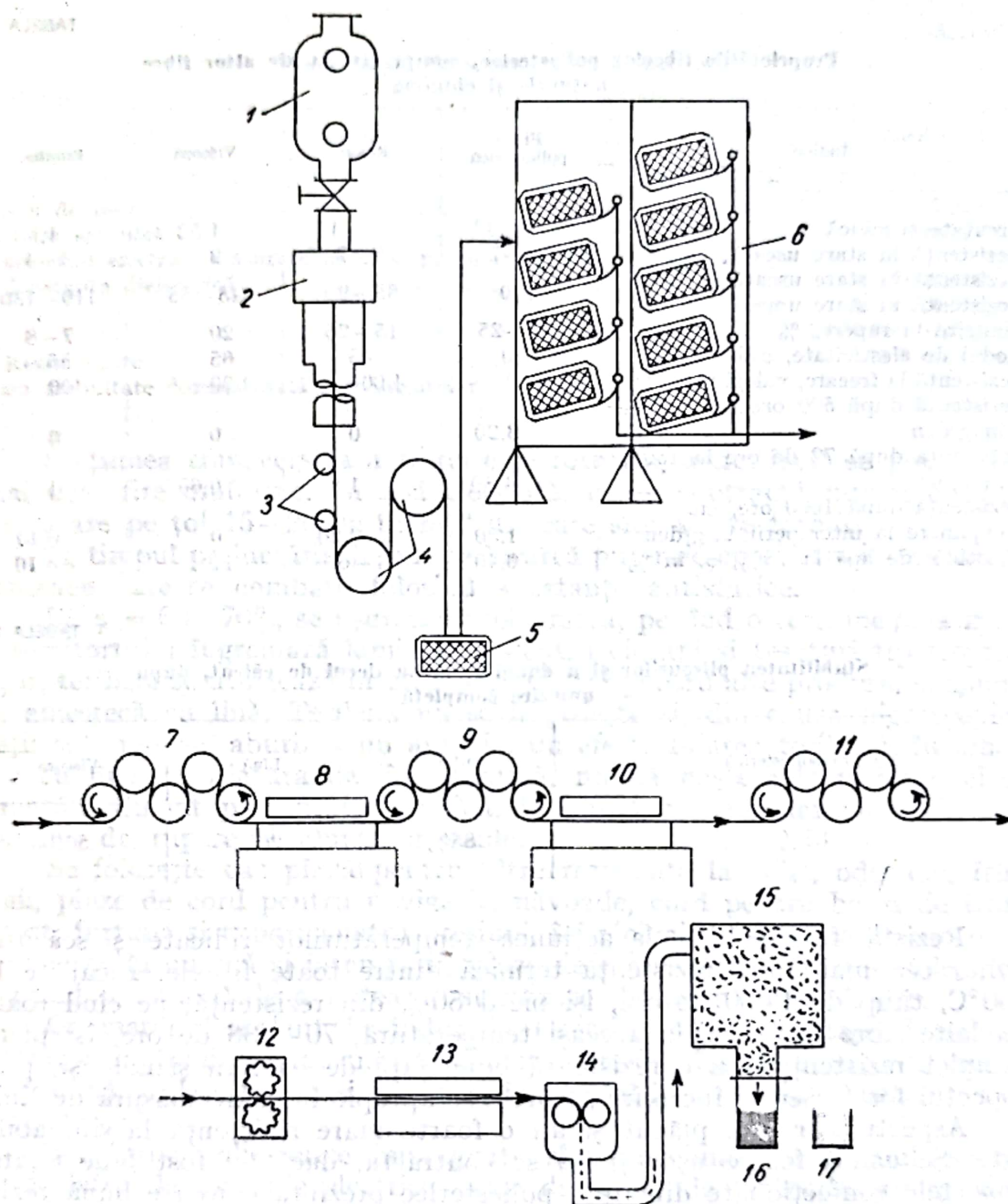


Fig. 64. Fluxul tehnologic la fabricarea fibrelor poliesterice:

1 — buncăr de alimentare; 2 — cap de filare; 3 — role de preparare; 4 — role conducătoare; 5 — bobină de înfășurare; 6 — rastel pentru formarea cablului; 7 — role de alimentare; 8 — dispozitiv pentru încălzire; 9 — valțuri de întindere; 10 — dispozitiv pentru încălzire; 11 — valțuri de întindere; 12 — dispozitiv pentru creșterea; 13 — dispozitiv pentru termofixare; 14 — mașină de tăiat; 15 — cameră de depozitare; 16 — presă; 17 — balot de fibre.

Dăm în tabela 28 stabilitatea pliseurilor și a dungilor de la fierul de călcat, după umezire completă.

Fibrele sînt stabile față de acizii minerali și organici rezistînd suficient de bine și la soluții alcaline.

TABELA 27

Proprietățile fibrelor poliesterice, comprativ cu ale altor fibre naturale și chimice

Indicii	Fibra poliesterică	Relon	Viscoză	Bumbac
Greutate specifică	1,38	1,14	1,52	1,52
Rezistență în stare uscată, g/den	5-7	5-7	2	3-4
Rezistență în stare uscată	100	85-90	45-55	110-130
Rezistență în stare umedă	10-25	15-25	20	7-8
Alungire la rupere, %	120	45	65	55
Modul de elasticitate, g/den	2 000	4 000	30	100
Rezistență la frecare, valori relative	3,20	0	0	0
Rezistență după 500 ore la 150°, în g/den	4,50	1,60	0,60	1
Rezistență după 72 de ore la 150°, în g/den	1,50	0,20	0	0,40
Rezistență după 1000 ore, cu expunere la intemperii, în g/den	0,40	4-6	11	8-10
Absorbție de apă la 75%, φ , în %				

TABELA 28

Stabilitatea pliseurilor și a dungilor de la fierul de călcat, după umezire completă

Fibra poliesterică	Orlon	Lână	Viscoză
85%	85%	20%	5%

Rezistă foarte bine la acțiunea temperaturilor ridicate și scăzute, avînd cea mai mare rezistență termică dintre toate fibrele. Încălzite la 150°C, timp de 1 000 de ore, își pierd 50% din rezistență, pe cînd toate celelalte fibre încălzite, la aceeași temperatură, 70-336 de ore, își pierd complet rezistența. Au o rezistență bună față de bacterii și molii și, prin aspectul lor (tușeu și încrețire), fibrele se apropie în mare măsură de lînă.

Aspectul lor este plăcut și au o foarte mare rezistență la șifonabilitate. Se usucă foarte ușor și nu se contractă, dacă au fost bine fixate. Obiectele confecționate din fibre poliesterice prezintă o foarte bună rezistență la purtare.

Fibrele poliesterice se identifică prin fierbere timp de un minut în acid fosforic; sînt singurele fibre sintetice care își păstrează forma în aceste condiții, toate celelalte se dizolvă sau se contractă puternic.

Fibra de terilenă poate fi filată, atît în filatura de lînă cardată cît și în filatură de lînă pieptănată. Pentru cea de-a doua se utilizează fibre de 3 și 4 den, cu o lungime de 100 mm. Rezistența fibrei de terilenă este cam de 3 ori mai mare decît a lînii și are aproximativ aceeași alungire. Modulul de elasticitate este pentru întinderea unei fibre de terilenă cu 1%, de 2 ori mai mare decît cel necesar pentru întinderea unei fibre de lînă.

TABELA 29

Proprietățile fizice generale ale terilenei

Proprietăți	Valori
Punct de topire	260 °C
Căldura specifică	0,32 cal/g/°C
Proprietăți electrice măsurate la 25 °C pe filament uscat:	
Constanta dielectrică	60 Hz : 3,9 1 000 Hz : 3,9 1 000 000 Hz : 3,5 10 ¹⁵ ohmi/cm
Rezistivitate	
Mare stabilitate dimensională a filamentelor	

Secțiunea transversală a fibrei este rotundă, astfel încît se pot obține mai ușor fire uniforme. În apă clocotită, ea se contractă numai cu 1%. Fibra are pe țol 15—20 de încrețituri, care sînt fixate termic.

În timpul prelucrării, fibrele se încarcă puternic cu electricitate statică, fenomen care se combate folosind substanțe antistatice.

La $\varphi = 60-70\%$ se ușurează prelucrarea, pe cînd o torsiune prea mare a semitortului îngreuiază laminarea. Pentru ciorapi și țesături tip tropical ușor, terilena se utilizează în stare curată, iar pentru alte produse, obișnuit, se amestecă cu lînă. Terilena nu se împîslește și, din cauza higroscopicității sale reduse, aburirea nu are nici un efect. Filarea terilenei, în amestec cu lînă, în filatura de lînă cardată, nu dă naștere la nici un fel de greutăți. Cu cît procentajul de lînă, în amestec, este mai mare, cu atît sarcina de rupere și alungirea scade.

Se folosește ca: pînză pentru filtre rezistente la acizi, odgoane, frînghii, pînze de cord pentru navigație, năvoade, cord pentru benzi de transport, furtune și tuburi pentru presiuni, înbrăcăminte și haine de protecție rezistente la lumină și intemperii, pînze de cearceafuri pentru spitale, prezentînd avantajul de a putea fi sterilizate la temperaturi înalte.

Ca material izolant în industria electrică oferă avantaje deosebite, datorită faptului că prezintă rezistență termică înaltă, rezistență mecanică bună, izolare fonică și electrică, în special în domeniul construcției de mașini grele.

Țesăturile poliesterice impregnate sînt întrebuințate cu mult succes ca izolatori la mașinile electrice; spre deosebire de țesăturile anorganice, adeziunea între mijlocul de impregnare și țesătură este excelentă, chiar la trepidații mecanice puternice și la variații de temperatură.

PARTEA A TREIA

FIBRE SINTETICE CARBOCATENARE

POLIETILENA

FIBRE DIN POLIOLEFINE

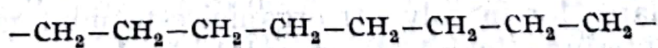
Numeroși polimeri și copolimeri obținuți prin reacții de polymerizare pot servi la prepararea materialelor textile, așa cum reiese din numeroasele brevete din literatură. Dar numai unele din aceste produse au făcut obiectul fabricării pe scară industrială și au apărut pe piață, fie pentru utilizări curente, fie pentru produse speciale.

Macromoleculele utilizate aparțin, în general, grupelor derivaților polivinilici și poliacrilici. Totuși, și alte produse de polymerizare pot prezenta în viitor un oarecare interes și merită să fie semnalate.

Importantele descoperiri realizate în ultimii ani în domeniul polymerizării olefinelor au creat posibilitatea de a produce un nou tip de fibre sintetice carbocatenare, interesante atât prin proprietățile lor cât și prin larga bază de materii prime existente și prețul de cost redus. În acest sens trebuie luate în considerare, în primul rând, polietilena și polipropilena izotactică.

POLIETENA

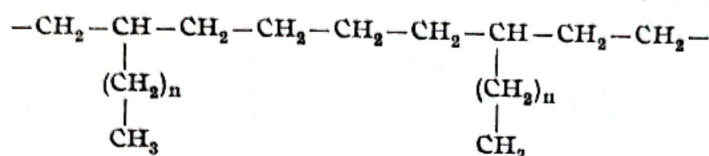
Polimerizarea etenei conduce la parafine sintetice denumite inițial polietene, dar care ar fi mult mai rațional să se numească polimetilene.



Reacția de polymerizare, efectuată sub influența clorurii de aluminiu la temperatura de 70–125°C, sub o presiune de 30 at, este cunoscută de mult [52], dar ea nu dă în aceste condiții decât uleiuri cu greutate moleculară mică. Polymerizarea la presiunea de 200–250 at în prezența solvenților (ca metanol), la temperatura de 110–120°C, cu peroxid de benzoil drept catalizator, conduce la ceruri.

Obținerea parafinelor solide cu structură cristalină s-a pus la punct prin 1935. Polymerizarea se face sub presiune de 1 000–1 500 at, la temperaturi cuprinse între 150 și 250°C, în prezența unei cantități foarte mici

de oxigen (0,01—0,08%) [53]. Polietenele astfel preparate au o greutate moleculară ridicată, putînd depăși 30 000. Punctul de topire a polietenelor obținute la presiune înaltă este cuprins între 110—115°C, deci inferior acelor pe care l-ar putea atinge (140°C) polimerii cu structură liniară cu grad de polimerizare superior lui 1 000. Această scădere a punctului de topire se datorește prezenței numeroaselor ramificații pe lanțurile macromoleculelor.



Aceste polietilene au o densitate de 0,93. Sînt inerte din punct de vedere chimic, ele rezistă la acizi și baze la temperatură obișnuită, fiind practic insolubile în solvenți organici la rece, dar se umflă sau se dizolvă în majoritatea solvenților peste 80°C, în special în hidrocarburi și solvenți ce conțin clor. Ele sînt insensibile la apă și posedă chiar calități hidrofuge. Rezistența lor la căldură, sub punctul de topire, este bună, în special în absența oxigenului sau în prezența de antioxidant.

Polietilenele de presiune înaltă se întrebuițează ca mase plastice (alkatene, politene etc.). Totuși, cînd greutatea lor moleculară depășește 10 000, pot fi filate fie din topitură, fie din soluție, dînd fire de rezistență mecanică bună, atingînd circa 30 kg/mm², după un etiraj la rece de circa 100%. Datorită punctului de topire scăzut, polietenele de presiune înaltă nu se pot întrebuița la produse textile de larg consum. Monofilamentele își găsesc aplicație la țesăturile pentru mobilă, sacose, țesături filtrante, cabluri și cord, izolație electrică (courlène, wynène I. Reevon). Polietilenele s-au utilizat pentru țesături mixte cu lînă, bumbac sau mătase, care se pretează la efecte particulare [11].

În ultimii ani s-au făcut progrese în direcția preparării de polietilene cu punct de topire ridicat.

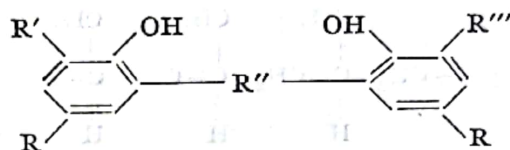
Astfel, procedeele de polimerizare la presiune joasă (1—10 at) au permis să se obțină produse cu lanț macromolecular liniar, aproape lipsite de ramificații, a căror greutate moleculară poate depăși 1 000 000 și temperatura de topire atinge 135°. Aceste polietilene de joasă presiune posedă o cristalinitate mare și densitatea lor este cuprinsă între 0,94 și 0,96, după modul de obținere. Umflarea lor în solvenți organici este mult mai slabă decît a polietilenelor de presiune înaltă. Benzenul la fierbere nu provoacă decît umflarea lor. După procedeul Ziegler (1 at 50—80°C), polimerizarea are loc în mediu de solvent parafinic, în prezența a 1—3% catalizator (tri-*alchil*aluminiiu sau monoclorura de dietilaluminiiu) și 50—200% față de tetraciorura de titan folosită drept cocatalizator, [54, 55].

La noi în țară, academicianul C. D. Nenițescu a efectuat cercetări în acest domeniu, conducînd polimerizarea la presiune normală, folosind drept catalizator amilsodiul și cocatalizator tetraciorura de titan [56].

Polietilena de presiune joasă poate da fire a căror sarcină de rupere atinge 50 kg/mm², aplicațiile lor fiind comparabile cu a celor de presiune

înalță. De fapt, ele sînt folosite în general ca mase plastice sub denumirile de: *hostalen*, *super-Dylon*, *marlex*, *R.C.H. polietilen*, *hi-fan*, etc. Nu ar fi imposibil ca procedeele de reticulare prin iradierea firelor de polietilen de înaltă sau joasă presiune să permită ridicarea punctelor lor de topire, deschizîndu-le într-un viitor apropiat calea spre întrebunțări textile foarte interesante.

Filarea se face la temperatura de 200–350 °C, obținîndu-se topituri cu viscozitate de 200–2 000 P [57, 58]. Pentru termostabilizarea polietilenei în timpul topirii se utilizează stabilizatori de tipul:



în care R, R', R'' și R''' sînt radicali alchil sau aril, dar mai ales —CH₃, sau tioesteri. În cazul tioesterilor, viteza de difuzie a antioxidantului poate fi reglată prin aditia unor compuși organici cu sulf.

Proprietățile fibrelor polietilenice în funcție de procedeul de polimerizare sînt date în tabela 30 [59].

TABELA 30

Proprietățile fibrelor polietilenice în funcție de procedeul de polimerizare

Denumirea polietilenei	Densitate g/cm ³	Rezistență g/den	Alungire %	Temperatura de înmuiere °C
de presiune înaltă	0,920	2,7	20	100
de presiune medie	0,960	4,4	10,5	—
de presiune joasă	0,94–0,96	4,6	15–40	120

POLIPROPENE [6]

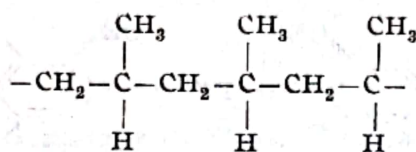
Pînă în 1954, polimerizarea propenei sau propilenei nu a condus decît la produse amorfe cu punct de topire scăzut, nefolosite nici ca material textil, nici ca mase plastice.

G. Natta [60] a publicat în ultimii ani un număr important de lucrări cu privire la cataliza stereospecifică și a polimerilor izotactici.

Descoperirea catalizei stereospecifice de către G. Natta și utilizarea catalizatorilor de tip Ziegler a produs o adevărată revoluție în fabricarea textilelor sintetice, permițînd utilizarea propilenei, materie primă abundentă și ieftină, scoasă din gazele reziduale din industria petrolieră.

Polipropilena izotactică posedă o cristalinitate mare, punctul de topire este 170–175° și densitatea 0,94. Ea poate fi filată din topitură și întinsă

la rece, dînd un fir de rezistență mecanică mai mare de 60 kg/mm², putînd atinge 90 și chiar 100 kg/mm². Acest produs nou a fost deja fabricat de Societatea italiană Montecatini și se prepară de asemenea pentru realizarea de fibre textile sub formă de monofilamente și fibre scurte. Vopsirea pune încă probleme dificile. Tușeul parafinei neobișnuit se poate atenua prin diverse artificii sau prin întrebuintarea sa în amestec cu alte fibre textile, în special cu lîna. Este posibil ca polipropilena izotactică să joace un rol industrial important în viitor, datorită prețului de cost redus, inferior prețului de cost pentru alte fibre textile sintetice:



Catalizatorii Ziegler utilizați pentru polimerizarea etilenei (triethylaluminii și tetraclorura de titan) conduc la un randament scăzut în produși izotactici ai propilenei. Cristalinitatea este de circa 25%. Din contra, înlocuirea tetraclorurii de titan cu halogenuri de titan cu valențe inferioare, triclорură sau diclorură de titan, permit să se obțină un randament în polipropenă izotactică în jur de 90% și să evite tratamentele de extracție cu solvenți a părților amorse.

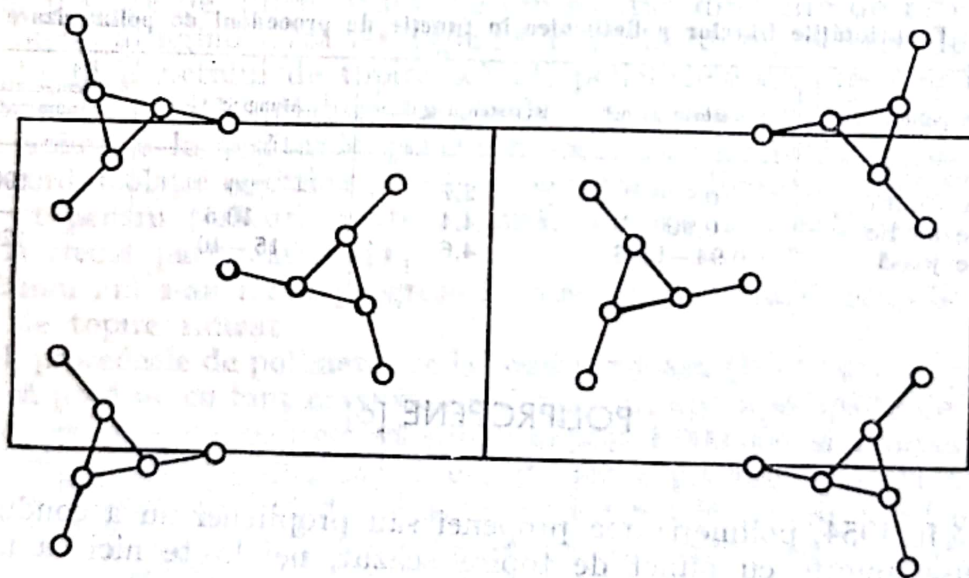


Fig. 65. Rețeaua cristalină a polipropilenei izotactice (proiectată pe un plan perpendicular la axa lanțurilor) după G. Natta.

Structura polipropenei izotactice s-a determinat de către G. Natta cu ajutorul difracției cu raze X. Lanțul macromolecular prezintă o înfășurare în elice, al cărei pas de 6,5 Å corespunde la 3 motive monomere decalate cu 120° în jurul axei elicei (v. fig. 16).

Structura cristalină arată o juxtaapunere regulată a lanțurilor elicoidale în rețeaua care este la originea cristalinității mari a fibrelor (fig. 65).

PREPARAREA FIBRELOR DIN POLIMERI CE CONȚIN FLUOR

FIBRELE POLITETRAFLUORETENICE (TEFLON)

Importanța fibrelor teflon se datorește stabilității lor excepțional de mari, la agenți chimici și la temperatură [61]. Această inerție chimică se datorește electroafinității mari a fluorului, ceea ce are drept rezultat stabilizarea legăturii C—C. Astfel, în molecula de etenă, distanța între atomii de carbon este de 1,35 Å, pe când în molecula de tetrafluoretenă este de 1,27 Å. De asemenea, datorită volumului atomic mic al fluorului, nu se produc efecte de împiedicare sterică, care să stînjenească polimerizarea.

Pentru obținerea monomerului $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ se pornește de la CF_3ClH (freon), care prin piroliză la 650°C pierde HCl și se transformă în $\text{CF}_2=\text{CF}_2$, cu un randament de 95%.

Polimerizarea se face folosind o soluție apoasă, care conține persulfat de potasiu și acid boric și în care se introduce monomerul. Se încălzește la 80°C, timp de o oră, și presiunea se ridică la 100 at.

Datorită insolubilității teflonului, greutatea moleculară i s-a determinat folosind promotori, care conțin sulf radioactiv, și apoi măsurînd reactivitatea polimerului. Au rezultat astfel valori cuprinse între 70 000 și 260 000.

Fibrele se obțin prin extrudare la o temperatură mai mare de 327°C, temperatura de înmuiere a polimerului.

În general, datorită insolubilității și temperaturii ridicate de înmuiere, prelucrarea polimerului, atît ca fibre cît și ca mase plastice, este grea și de aceea, în special pentru mase plastice, se folosește cu succes trifluorclor-etilena, care are temperatura de înmuiere mai scăzută.

Fibrele rezultate prezintă caracteristicile din tabela 31.

Fibrele de teflon se țes și tricotează ușor și sînt folosite în special pentru:
— filtre pentru lichide și gaze, etanșeizări, țesături tehnice, curele trapezoidale, benzi transportoare, izolații electrice, ață chirurgicală, furtune, haine de protecție etc.

Proprietățile fibrelor din trifluoretilenă

Indicii	Valori
Greutatea specifică, gf/cm	2,3
Rezistența la rupere	3500 kg/cm ²
Rezistența la rupere, g/den	1,7
Alungire la 24°C	13%
Rezistența în stare umedă aceeași ca în stare uscată	
Temperatura de înmuiere	327°C
Temperatura de descompunere	399°C
Căldura specifică	0,14 cal/g/°C
Stabilitatea chimică	foarte bună

Tetrafluoretena este un gaz netoxic, a cărei polimerizare se realizează în general în emulsii apoase, în prezența inițiatorilor polimerizărilor radicale sau persulfatului. Uneori se introduc și emulgatori. Există mai multe moduri de polimerizare [62]:

Într-un reactor argintat, la 100 părți soluție apoasă de 0,5% NaOH (în absența oxigenului), se introduc 200 părți tetrafluoretenă, cu un conținut de 0,04% oxigen. Polimerizarea are loc la 148–151°C, sub agitare timp de 8 ore, la o presiune de 110–150 at, obținându-se 82 părți polimer.

Tetrafluoretena a mai fost polimerizată în prezența peroxidului de benzoil, apei oxigenate etc.

Polimerizarea în soluții apoase de persulfat se realizează la temperaturi mai joase și mai ușor controlabile. Într-un reactor de oțel se introduc 100 părți apă, 0,2 părți persulfat, de potasiu și 0,5 părți borax. După evacuarea aerului se introduc, sub presiune, 30 părți tetrafluoretenă. Autoclava se menține la 80°C timp de 1 oră.

În instalațiile industriale a tetrafluoretenei sînt necesare măsuri severe pentru preluarea căldurii de reacție, care este de 20–25 kcal/kg.

Politetrafluoretena este un polimer solid, alb-cenușiu, cu macromolecule perfect filiforme, cu densitatea de 2,2 gf/cm³ și indicele de refracție 1,37–1,38, aproape complet hidrofobă, cu mare inerție chimică și stabilitate față de agenți atmosferici etc.

Tetrafluoretena a fost de asemenea copolimerizată cu un număr mare de monomeri vinilici, ca: fluorura de vinil, fluorura de viniliden, etenă, esterii acrilici etc. [63].

Stabilitatea politetrafluoretenei este una dintre proprietățile ei cele mai importante. Polimerul nu absoarbe apă, dar cînd este încălzit sub presiune, cu apă la 200°C, timp îndelungat, are loc o ușoară descompunere cu degajare de foarte mici urme de HF, ceea ce ar putea constitui un dezavantaj pentru fabricarea fibrelor sintetice. S-a încercat să se dizolve politetrafluoretena în circa cîteva sute de solvenți mai mult sau mai puțin uzuali, dar pînă în prezent nu s-a găsit un solvent pentru acest polimer. Se pare că între macromolecule există forțe prea puternice capabile să reziste efectului de separare a unui solvent care ar pătrunde între ele.

Rezistența politetrafluoretenei la acizi foarte corosivi și la alte substanțe dovedește inerția chimică mare a acestui polimer. Filarea fibrei este influențată direct de stabilitatea mare a polimerului. Datorită termostabilității mari a politetrafluoretenei, aceasta poate fi încălzită timp îndelungat la 300°C, fără a suferi modificări prea mari. Încălzită la 300°C timp de o lună, rezistența la tensiune scade numai cu 10–20%; încălzită la 250°C, în aceleași condiții, se constată variații neglijabile de rezistență.

Prin încălzirea la 390°C are loc o oarecare degradare, care duce la o mică pierdere în greutate; numai când temperatura atinge 400°C, pierderea în greutate este mare.

Faptul că politetrafluoretena are o inerție mare constituie un dezavantaj din punctul de vedere al metodelor de transformare a ei în fibre și fire prin procedeele obișnuite folosite la polimerii filabili, în care polimerul este filat fie din topitură, fie din soluție. Politetrafluoretena poate fi turnată la peste 327°C (temperatura de tranziție) în diverse forme, ca: bare, benzi, tuburi, foi. Dificultățile întâmpinate până în prezent au fost înlăturate prin folosirea de lubrifianți. De asemenea, producerea fibrelor a fost ușurată prin extruderea unei dispersii apoase de polimeri în locul unei soluții adevărate, cum e cazul la filarea din soluție. Dispersia amintită se obține prin polymerizarea monomerului în prezența unui catalizator și a unei substanțe de dispersie. Condițiile de polymerizare sînt așa fel alese încît cel puțin 10% din particulele de polimer să aibă o formă alungită, cu raportul lungime/lățime de minimum 5:1 și lungimea și suprafața secțiunii de dimensiuni corespunzătoare. Dispersii apoase de acest tip se pot obține așa fel încît să conțină pînă la 75% polimer și să poată fi extruse în fibre într-o baie de coagulare acidă. Fibrele sînt uscate și apoi tratate la cald (sinterizate) la o temperatură de minimum 327°C, după care urmează o întindere la rece, pentru a da orientarea macromoleculară fibrelor și a li se mări rezistența. Uneori, sinterizarea se realizează în condiții de relaxare a fibrelor.

Deși politetrafluoretena sub formă de polimer este foarte rezistentă la atacul acizilor și alcaliilor, fibra este totuși în oarecare măsură atacată. Această acțiune corosivă depinde de suprafața atacată, fiind în legătură directă cu volumul polimerului. Se dau mai jos date aproximative de rezistență a țesăturii de teflon supusă la atacul lichidelor corosive:

- în H_2SO_4 conc 290°C timp de 1 zi;
- în HNO_3 conc 100°C timp de 1 zi;
- în NaOH 50% soluție apoasă 100°C timp de 1 zi;
- în amestec HCl + HNO_3 100°C timp de 1 zi.

Acest tratament provoacă doar o contracție a țesăturii, așa cum reiese din tabela 32.

TABELA 32

Contracția urzelei și bătăturii unei țesături de teflon

Perioada determinării	Numărul de fire/mm	
	urzeală	bătătură
înainte de tratament	320	294
după tratament	352	320

Rezultă că țesătura devine mai compactă și deci mai trainică atunci când nu intervine un atac corosiv.

În general, fibrele teflon pot fi menținute la o temperatură de 316°C , circa 1 min, fără ca ele să se degradeze.

Consecința acțiunii temperaturii ridicate asupra teflonului constă în modificarea formei, adică aceasta devine mai groasă și mai scurtă. Această schimbare este comună celor mai multe fibre sintetice care au fost întinse în cursul fabricării lor. Asemenea întinderi produc tensiuni latente, care devin active atunci când fibra este încălzită sau tratată cu un agent de umflare. Pentru acest motiv, cele mai multe dintre fibrele sintetice se termofixează la cald pentru stabilizare și pentru a reduce la minimum orice tendință de a-și schimba forma când sînt ulterior încălzite, uscate sau umezite. Fibrele de teflon pot fi termostabilizate printr-un tratament care constă în expunerea lor, în stare relaxată, timp de 1 min la o temperatură de 215°C . Pot fi apoi utilizate la temperatura de 260°C , fără a se contracta mai mult decît cu 4%.

Fibrele teflon sînt uneori albite într-un amestec de H_2SO_4 și HNO_3 , la temperaturi ridicate și tratate superficial cu alcool. În prezent se produc filamente continue teflon de 400 den, cu 60 de filamente și 4 torsiuni la metru, și fir de 1 200 den, cu 180 filamente cu aceeași torsiune. Materialele din teflon se utilizează în special la filtrarea lichidelor și gazelor corosive, la izolații electrice speciale, haine de protecție în industrii cu medii deosebit de corosive.

FIBRE DIN TRIFLUORCLORETENĂ

Fibra ftorlon [64,65].

Întrucît prelucrarea fibrei teflon necesită o tehnică deosebită de filare (emulsie, suspensie), s-a căutat să se obțină o fibră pe bază de derivați de fluor, care să fie totuși solubilă în solvenți. Astfel, în U.R.S.S. s-au obținut polimeri clorfluorvinilici, solubili în acetonă și care pot fi filati din soluție, prin procedeul uscat sau umed.

Pentru obținerea soluției de filare s-au folosit polimeri cu greutate moleculară ridicată de 400 000—600 000. Concentrația soluției de filare este de 12—14% polimer în acetonă. Viscositatea soluției de filare preparată în condițiile de mai sus este de 60—120 s (determinată practic prin metoda căderii bilei calibrate între două repere).

Baia de coagulare pentru fibra ftorlon este constituită dintr-o soluție apoasă de circa 4—6% acetonă. Fibra se întinde în procesul formării pe mașina de filat cu circa 350%, obținîndu-se o fibră cu rezistența de 40—50 kgf/mm² și alungirea de 18—22%.

Pentru obținerea unor rezistențe foarte mari, fibra ftorlon se poate întinde suplimentar la cald, la temperatura de 130 — 145°C , în raport de 350—500%. Rezistența fibrei crește astfel pînă la 100—130 kgf/mm², iar alungirea scade la 8—10%. Îmbunătățirea alungirii și micșorarea contrac-

ției fibrei ftorlon se face în procesul de termofixare la 120–130°C, timp de 60 min, și în stare netensionată. Alungirea fibrei crește astfel la 20%.

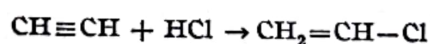
Fabricarea fibrei ftorlon reprezintă un progres pe linia obținerii unor fibre cu rezistențe bune față de agenții chimici, puternic agresivi. Stabilitatea termică a fibrei este mai mică decât a fibrei teflon, dar mult mai mare decât a fibrei clorin. Rezistența fibrei în stare umedă nu se schimbă, deoarece higroscopicitatea ei la $\phi = 100\%$ este de 0,04%. Rezistența superioară la agenți chimici și la temperaturi ridicate a fibrelor ftorlon în comparație cu fibrele clorin și posibilitatea fabricărilor prin procedee clasice fac din această fibră unul dintre materialele de bază pentru confecționarea articolelor tehnice speciale, folosite în industria chimică și la protejarea instalațiilor împotriva coroziunii.

FIBRE SINTETICE OBTINUTE DIN CLORURA DE VINIL
CA MONOMER

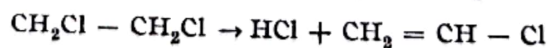
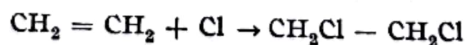
POLICLORURA DE VINIL

Policlorura de vinil este una de materiile termoplastice sintetice ale căror întrebuințări în cursul ultimilor ani au crescut mult. Cu toate că ea este una din cele mai vechi și că prezintă o remarcabilă insensibilitate la apă și o mare rezistență la agenți chimici, nu a putut fi utilizată inițial ca material textil. Policlorura de vinil nu poate fi filată din topitură fără modificarea proprietăților textile. Pe de altă parte, în afară de clorbenzen și oxid de metil, nu existau alți solvenți pentru întrebuințări industriale. Descoperirea de către industria franceză a unui solvent mixt, acetona-sulfură de carbon, a permis filarea uscată a policlorurii de vinil în condiții comparabile acetatului de celuloză, conducând la o fibră textilă interesantă — rhovil.

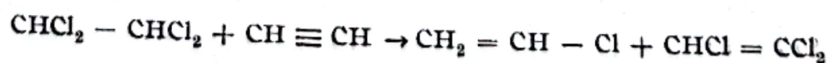
Clorura de vinil ca monomer se prepară industrial fie prin fixarea acidului clorhidric gazos la acetilenă :



fie prin acțiunea clorului asupra etenei și apoi eliminarea de acid clorhidric din molecula diclorețanului format.

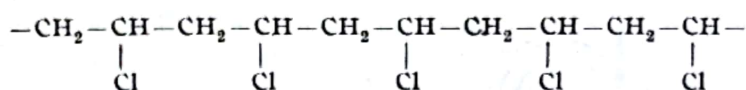


Este posibil încă să reacționeze acetilena cu tetraclorețanul în prezență de cărbune activ, acoperit cu săruri de cupru, și de a separa prin distilare clorura de vinil și triclorețilena formată :



Clorura de vinil este un compus gazos care poate fi polimerizat în masă, după lichefierea sub presiune, în prezența peroxidului de benzoil sau a altor peroxizi. Polimerizarea poate fi făcută în soluție în diverși solvenți organici sau în emulsie apoasă, utilizând drept catalizator, în acest ultim

căz, apa oxigenată, persulfatul de sodiu sau acidul peracetic. Polimerizarea în suspensie apoasă (polimerizarea în perle) este din ce în ce mai întrebuintată. Policlorura de vinil se prezintă ca pudră albă sau perle translucide, greutatea sa moleculară putînd atinge ușor 200 000, iar densitatea sa este de aproximativ 1,4.



Filarea se realizează cu filiere tip Rhodiaceta; firul se întărește prin evaporarea amestecului de solvenți, care se recuperează, și apoi este supus întinderii.

Rhovylul are o rezistență mare, alungirea în stare uscată este de 10%. Nu este atacat de către bacterii, este complet insensibil la apă și foarte rezistent la agenți chimici. Alcoolul etilic, eterul, tetraclorura de carbon sînt fără acțiune asupra rhovylului; el se umflă mai mult sau mai puțin și se contractă în acetat de etil, sulfură de carbon, benzen, toluen, tricloretenă. Este neinflamabil. Sub acțiunea căldurii, la 75–80°C, firul se contractă cu 20–40%, ceea ce permite să se obțină țesături compacte, destinate fabricării filtrelor pentru pulberi foarte fine. Fibrele din policlorura de vinil (rhovyl, thermovyl, fibravyl, izovyl) își găsesc diferite întrebuintări industriale: țesături rezistente la acizi și baze, filtre pentru lichide corosive, saci și diafragme pentru acumulatori etc. Întrebuintările lor pentru țesături, pentru mobile și decoruri iau mare avînt datorită, desigur, neinflamabilității. Ele se întrebuintează de asemenea ca materie primă pentru îmbrăcăminte de protecție. Un inconvenient este aptitudinea lor de a se încălca puternic cu electricitate statică, dar este posibil ca să se remedieze această prin tratare cu enzime. Întrebuintate în amestec cu alte textile naturale sau sintetice se pot utiliza la țesături pentru lenjerie.

Pentru filarea pe cale uscată, polimerul se solvă într-un amestec de CS₂; CH₃—CO—CH₃ (55 :45). Filarea fibrelor din policlorură de vinil din acest amestec se face pe cale uscată pentru firele de mătase și pe cale umedă sau uscată pentru fibre. Deoarece în prezent fibrele din policlorură de vinil sînt mai utilizate, se va descrie procesul tehnologic al fabricării fibrelor scurte. Dizolvarea polimerului se face în două faze, la rece și apoi la cald, la temperatura de 60°C, timp de 5–7 ore. După dizolvare, soluția se filtrează prin filtre-prese, în două stadii, și se dezaerează.

Filarea soluției pe cale umedă se face în băi de coagulare, formate din 70–80% apă și 20–30% alcool metilic, la temperatura de 24–26°C. Viteza de filare este de circa 30–35 m/min. Bobinele de filare sînt reunite într-un cablu, care este trecut la întindere, care se face în aer cald, la 70–80°C, atingînd 500%. Apoi cablul de fibre se usucă la 115–125°C, timp de 10–20 min, concomitent avînd loc și o fixare a contracției. Uscarea și fixarea se fac discontinuu în uscătoarele-tunel.

În figura 66 este redată schema instalației de filare continuă a policlorurii de vinil pe cale uscată.

După fixare, cablul este trecut la mașina de tăiat la dimensiuni corespunzătoare domeniului de utilizare. În cazuri speciale, cablul este și în-

creștit cu 5—10 încreșturi pe centimetru. Pentru filarea uscată se utilizează instalații care permit recuperarea continuă și imediată a solventului prin condensare. În cazul filării uscate se utilizează soluții cu concentrație între 20 și 30% polimer. Aerul cald circulă cu o viteză de 100—200 m/min. Gradul de întindere este de 4—5%. Pentru îmbunătățirea

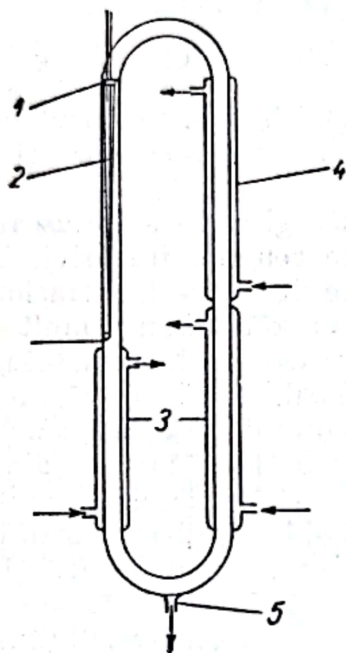


Fig. 66. Instalația de filare continuă a policlorurii de vinil:

1 - filieră; 2 - fir; 3 - zona rece; 4 - zona caldă; 5 - conductă de eliminare a solventului condensat.

capacității de colorare se recomandă introducerea în compoziția de filare a 1—15% copolimer acrilonitril, butadienă. De asemenea se recomandă filarea policlorurii de vinil din geluri obținute prin umflarea policlorurii de vinil în lichide, care nu o dizolvă. Se utilizează policlorura cu greutate moleculară de minimum 15 000 și se obțin geluri cu o concentrație de 50% polimer. Filarea se face pe cale uscată, la o temperatură mai mare decât temperatura de fierbere a lichidului utilizat pentru umflare și cu presiune de extrudare mai mare decât presiunea vaporilor lichidului la temperatura respectivă. Firele rezultate sînt supuse unui tratament de extracție a lichidului remanent. Fibrele din policlorura de vinil sînt stabile la lumină și la acțiunea microorganismelor, nu ard, nu se umflă în apă. Se utilizează pentru producerea tricotajelor, lenjeriei, țesăturilor de mobile, covoarelor etc.

1. POLICLORURA DE VINIL CLORURATĂ SUPLIMENTAR [66—73]

După cum s-a arătat, policlorura de vinil n-a putut fi utilizată pentru fabricarea fibrelor textile decât după descoperirea solubilității sale în amestec de acetonă-sulfură de carbon. Dificultatea a fost înlăturată în Germania,

unde a fost clorurată suplimentar, pentru a o face solubilă în acetonă. În acest scop, policlorura de vinil se tratează la 90—115°C cu clor în soluție de cloroform sau tetraclorură de carbon. Conținutul în clor trece de la 56,8 la 64—66% și corespunde unei anumite repartiții statistice pe lanțul macromolecular de atomi de clor ce substituie anumiți atomi de hidrogen. Concomitent cu aceasta, datorită distrugerii structurii macromoleculare, crește solubilitatea polimerului.

Soluția acetonică se filează prin procedeul uscat. Firul este apoi întins (fibra Pe-Ce). Această fibră are o densitate de 1,32, o rezistență remarcabilă, alungirea în stare uscată de 35% și 30% la umed. Este neinflamabilă și rău conducătoare de căldură și electricitate, complet insensibilă la apă și prezintă o excelentă rezistență la agenți chimici. Nu este atacată de către bacterii. Ca urmare a slabei sale afinități pentru coloranții obișnuiți, se vopsește în masă.

Întrebuințările fibrei Pe-Ce sînt analoge rhovylului. Această fibră s-a întrebuițat, între altele, pentru fabricarea uneltelor de pescuit și a curelelor de transmisie.

Fibra sovietică din policlorură de vinil clorurată suplimentar poartă numele de clorin [66].

Clorurarea suplimentară poate fi realizată, principial, în suspensie sau în soluție. Practic, se obține un produs solubil în acetonă, prin polimerizarea în soluție, folosind ca solvent clorbenzenul sau tetraclorețanul. În clorurare se supune o soluție de 20—25% polimer în solvenții arătați, timp de 24—36 ore, la o temperatură de 80°C.

După terminarea procesului, se precipită polimerul din soluție, se spală și se usucă.

1) *Obținerea polimerului.* Procesul de polimerizare folosit este cel continuu, care oferă avantajul unei durate mai reduse și o reglare mai ușoară a temperaturii de reacție, datorită posibilității de a varia debitul de alimentare cu reactanți.

Elementul principal al instalației de polimerizare este reactorul (fig. 67), construit din oțel căptușit în interior cu sticlă sau emailat.

Reactorul 7 are forma cilindrică, așezat vertical și prevăzut cu agitatoare interioară și numai în prima treime de sus — un agitator în formă de lopată, avînd o turație de 40—60 rot/min. Apa de răcire circulă în manta în sens invers materialului.

În partea superioară a reactorului se introduc cantități de monomer, de soluții de emulgator, inițiator și apă deionizată. Manipularea clorurii de vinil lichide se face prin pompare cu azot, sub presiune. Timpul de trecere a amestecului prin reactor este de 8 ore în cazul utilizării apei oxigenate drept inițiator.

La terminarea reacției de polimerizare se obține o emulsie stabilă (un latex), care conține 25—30% polimer și are o densitate de 1,01—1,09.

La ieșirea din reactor, materialul polimerizat în proporție de 83—85% trece printr-un vas-tampon și intră într-un separator, pentru eliminarea monomerului nereacționat.

Pentru prelucrarea ulterioară a emulsiei se pot folosi două căi : procedeul mai vechi de precipitare a emulsiei și procedeul mai nou, în atomizor. 2 (fig. 68).

Emulsia este pulverizată cu aer comprimat, printr-o serie de dispozitive speciale, așezate la partea de sus a uscătorului. Tot prin partea de sus, tangențial, se introduce cu o suflantă un curent de aer de 90 000 m³/h,

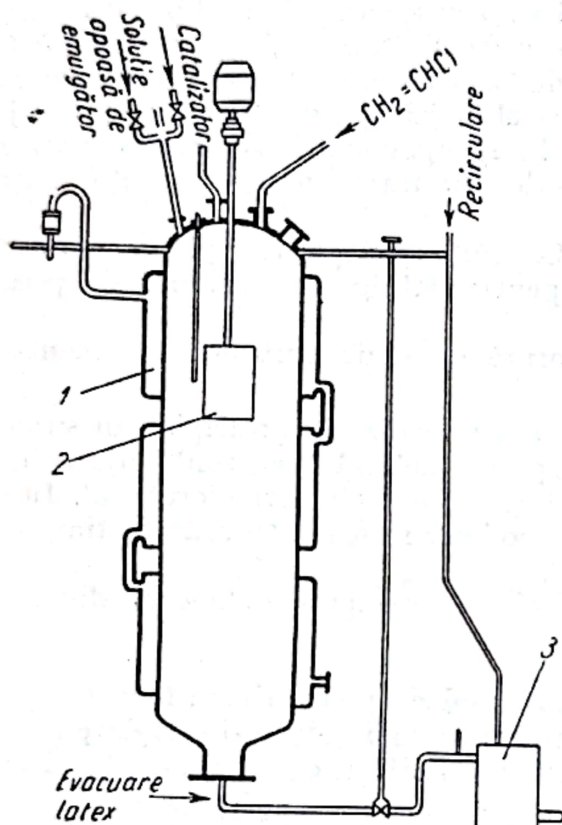


Fig. 67. Autoclavă de polimerizare :

- 1 - manta de încălzire-răcire;
2 - agitator; 3 - vas de degazare.

sub acțiunea căruia particulele pulverizate parcurg un drum în spirală suficient de lung, înainte de a ajunge în partea inferioară a uscătorului.

Deoarece viteza relativă a aerului față de particule este foarte mică, temperatura vaporilor de apă la suprafața particulelor atinge 100°C, corespunzând presiunii atmosferice, iar în spațiul liber al uscătorului, de 18°C. Aceasta explică efectul atomizorului care provoacă evaporarea rapidă a apei, datorită temperaturii ridicate a aerului, fără a produce însă supraîncălzirea materialului, deoarece temperatura maximă pe care acesta o atinge este egală cu temperatura de fierbere a lichidului ce trebuie evaporat.

Camera uscătorului se îngustează la partea inferioară, astfel că viteza aerului crește suficient pentru a antrena cu el particulele uscate, care se separă într-un ciclon alăturat 2.

Pentru a nu se crea o presiune prea ridicată în uscător, la ieșirea din ciclon este instalată o a doua suflantă, care împinge aerul mai departe.

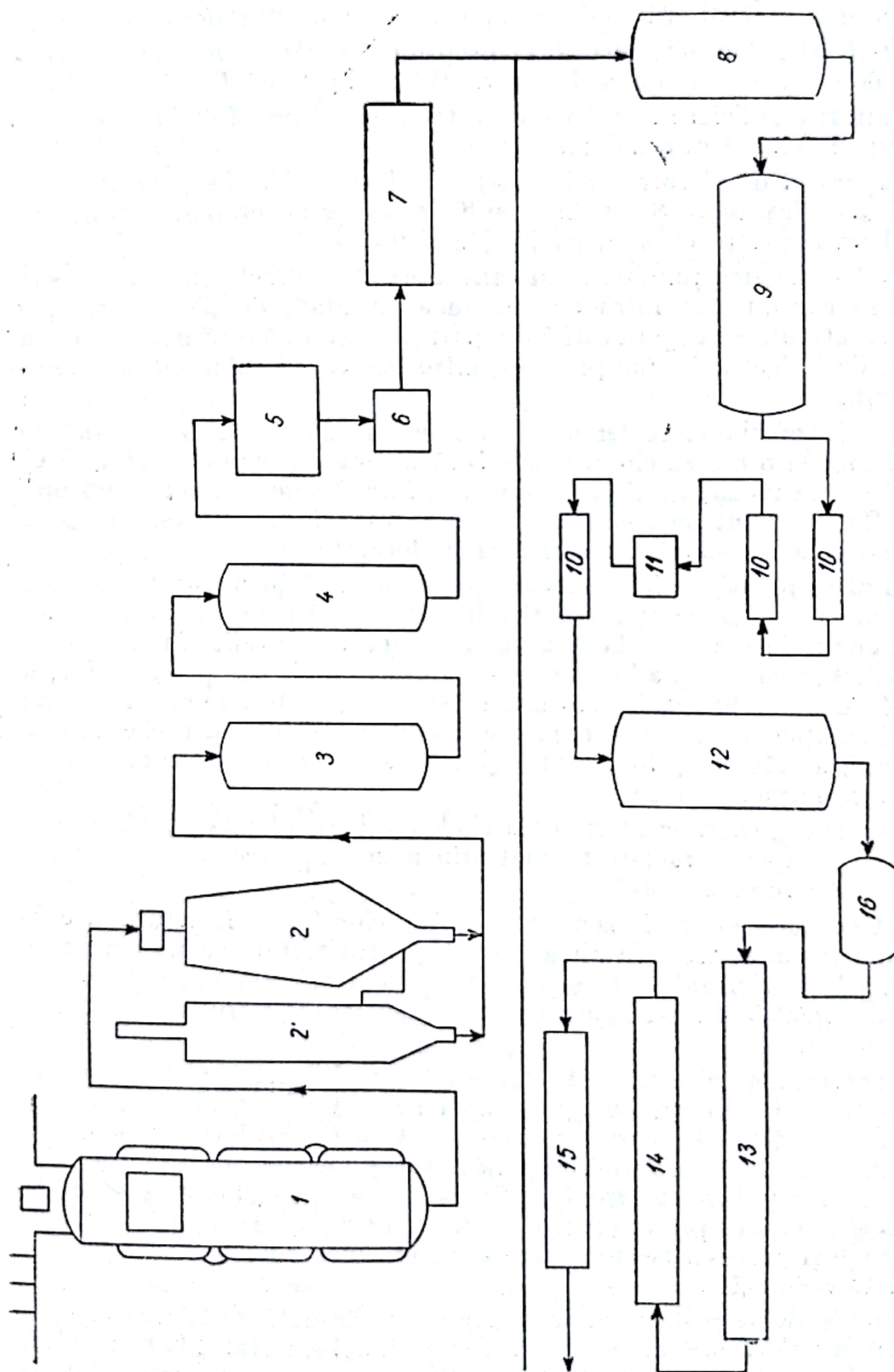


Fig. 68. Schema instalației procesului tehnologic de obținere a fibrei clorin:

1 – reactor pentru polimerizare; 2 – uscător pentru latex; 2' – uscător pentru clorurare; 3 – dispozitiv de clorurare; 4 – rezervor pentru îndepărtarea HCl și a Cl₂; 5 – decantator; 6 – filtru-rotativ; 7 – uscător rotativ; 8 – dizolvor; 9 – amestecător; 10 – filtru-press; 11 – deaerare; 12 – rezervor de lucru; 13 – mașină de filat; 14 – mașină de răscuit; 15 – mașină de bobinat; 16 – rezervor.

Pentru a separa particulele fine, care nu s-au depus în ciclon, aerul este trecut printr-o serie de filtre-saci și apoi evacuat în atmosferă.

Materialul uscat cade într-un transportor elicoidal, care-l duce la spațiul de depozitare sau direct la aparatul de clorurare 3.

Clorurarea policlorurii de vinil se face în soluție, folosind ca solventi tetraclorețanul sau clorbenzenul.

În aparatul de clorurare (clorator) 3 se încarcă 720 kg policlorură de vinil, ceea ce înseamnă 8% polimer și 8 000 kg tetraclorețan, purificat în prealabil prin spălare cu apă, cu NaOH și uscare.

Inițial se încarcă jumătate din cantitatea de tetraclorețan, apoi sub amestecare continuă se introduce întreaga cantitate de polimer și apoi restul solventului. Se asigură astfel o repartiție uniformă a rășinii și se evită formarea de bulgări. Se începe apoi introducerea clorului cu un debit de 15 kg/h.

Clorul întrebuințat se trimite într-o butelie cu clor sub presiune de 0,6 at. Timp de o oră se clorurează sub răcire (cu saramură), până la 5°C, apoi se trece la încălzirea cloratorului, prin introducerea de aburi sub presiune de 2 at în mantaua aparatului. Saturarea cu clor la rece este necesară pentru evitarea carbonizării masei încă neclorurate.

Aburul se introduce în mantaua aparatului până în momentul în care temperatura masei de reacție se ridică la 90°C, după care debitul de introducere a clorului se mărește la 30 kg/h. Temperatura se ridică în continuare până la 112°C, temperatură la care se face clorurarea, durata procesului fiind de 24—40 de ore. Sfârșitul clorurării se stabilește determinând momentul îngroșării soluției. Pentru determinarea acestui punct se iau probe de câte 10—20 cm³, se răcesc, prin agitare, și se stabilește temperatura la care începe să se formeze un gel.

Clorurarea se consideră terminată când se atinge o temperatură de congelare de 5°C, apoi se răcește trecând prin manta apă rece și concomitent se reduce introducerea clorului.

După ce masa s-a răcit la 90°C, admisia clorului se întrerupe și conținutul aparatului se trece în alt aparat 4, pentru tratare cu un curent de aer. Aici, soluția clorurată este supusă, timp de 4 ore, acțiunii unui curent de aer comprimat la 4 at și în acest fel se îndepărtează clorul și acidul clorhidric în exces.

Temperatura aerului fiind de 30—40°C, are loc concomitent o răcire a soluției la 60°C. Soluția se scurge apoi într-un aparat de depunere 5, unde se răcește timp de 8 ore cu saramură la 0°C, după care se adaugă, încet, timp de 2—3 ore, metanol. Se pune în funcțiune agitatorul 15—30 min. Viscositatea soluției scade treptat. Se mai adaugă metanol, se oprește agitatorul și se lasă ca precipitatul să se depună timp de 1/2 — 2 ore. Lichidul se scurge și procesul de decantare se repetă încă de 3 ori, adăugând de fiecare dată metanol.

Suspensia de rășină eliberată în acest fel, formată astfel în cea mai mare parte din tetraclorețan, se diluează cu metanol și se trece la filtrarea 6, cu ajutorul filtrelor-nuce. Pe filtre, întreaga masă se amestecă cu o

nouă cantitate de metanol, timp de 15 min. Această operație se repetă de 4 ori, de fiecare dată adăugînd metanol proaspăt.

Decantarea, după fiecare amestec, durează 1,5—2 ore. Spălarea se consideră terminată cînd la diluarea unei părți de metanol de spălare cu 3—4 părți apă distilată nu apare nici o tulburare.

Rășina spălată se trece la uscare în uscătorul rotativ cu vid 7, durata uscării fiind de 24 de ore, temperatura 75°C, iar vidul de 600 mm Hg.

2) *Pregătirea soluției de filare.* Această fază din procesul tehnologic de obținere a fibrelor clorin include următoarele operații:

- dizolvarea;
- filtrarea;
- dezaerarea.

Rășina clorin preparată în incinta fabricii este depozitată într-o magazie intermediară, de unde este adusă în camera de încărcare. La o șarjă de dizolvare se ia rășina din diferite partide în scopul omogenizării ei.

În dizolvor, inițial, se introduce 1/3 din acetona necesară, apoi se introduce rășina, prin intermediul dozatorului de rășină, în timp ce paletele dizolvorului fac amestecarea.

Dozatorul are rolul de a încălca dizolvorul uniform cu rășină și preveni pătrunderea vaporilor de acetonă în camera de încărcare. Se adaugă restul de acetonă, așa fel încît să avem o soluție de 25—30% rășină în acetonă. Dizolvarea se face la temperatura de 20—23°C, timp de 23—25 ore, sau la temperatura de 45—50°C, timp de 15—18 ore.

Dizolvarea la 45—50°C față de cea la 20—23°C are următoarele avantaje:

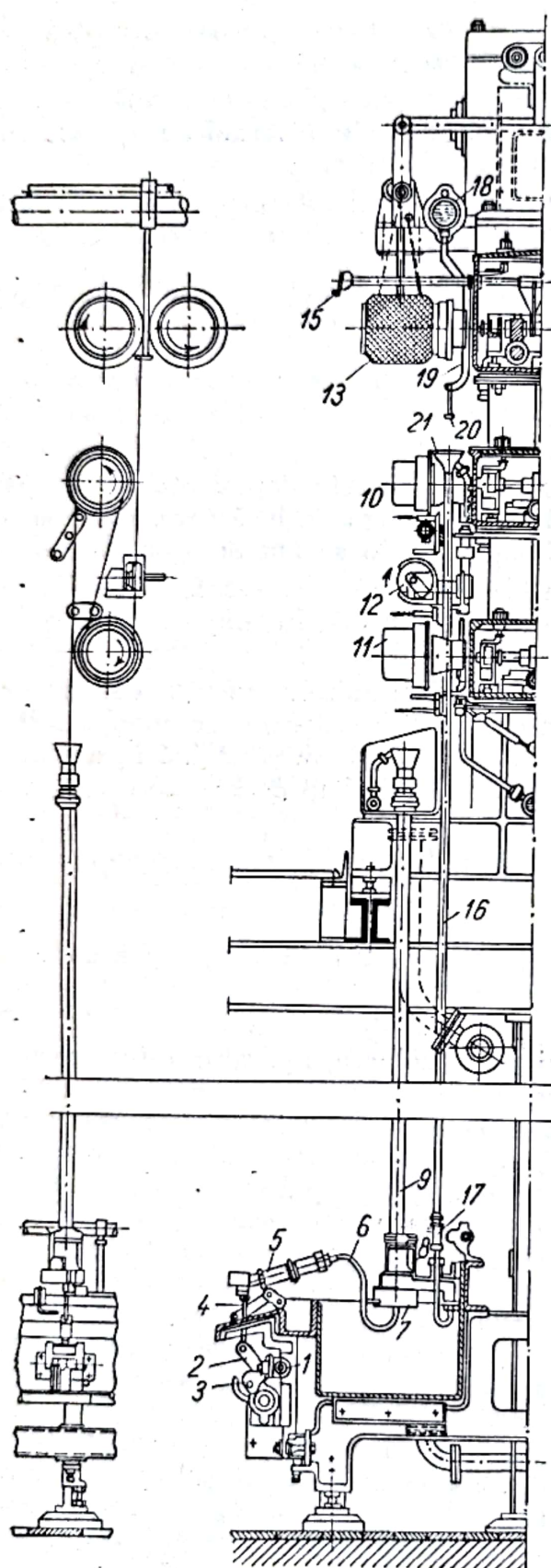
- se reduce durata dizolvării;
- se mărește viteza de filtrare și prin aceasta se micșorează numărul de filtre-presă necesare;
- se micșorează timpul necesar dezaerării.

Pentru menținerea temperaturii de dizolvare, aparatul este prevăzut cu manta, prin care circulă apa caldă.

După terminarea dizolvării, soluția trecută printr-un separator de impurități la o presiune de 0,5 at și apoi prin intermediul unor pompe cu roți dințate este trimisă în amestecătoarele 9, în scopul măririi omogenității. Aici, prin agitare timp de 4—6 ore se face amestecarea soluțiilor, provenite din mai multe dizolvoare, și apoi soluția trece la filtrat.

Filtrarea soluției de filare se face prin filtrele-presă 10, cu rame și plăci de bronz, care funcționează după principiul cunoscut de la fibrele artificiale celulozice. Pentru dezaerarea soluției de filare, din policlorura de vinil clorurată nu se lucrează cu vacuum pentru a evita evaporarea parțială a acetonei.

Se folosește metoda de dezaerare intensivă ridicînd temperatura soluției de filare la 40—50°C și apoi se împrăștie în strat subțire pe panta exterioară a pîlniei conice, din rezervorul de dezaerare 11. În acest timp, bulele de aer sînt îndepărtate din soluția încălzită și se strîng deasupra pîl-



niei, de unde pe măsura acumulării ies prin conducta de aer, iar soluția de filat dezaerată se scurge încet pe pereții colectorului.

De la dezaerare, soluția trece la a treia filtrare și de aici în rezervorul de lucru.

3) *Formarea fibrei.* Pentru obținerea fibrei clorin se poate utiliza atât metoda de filare umedă cât și metoda de filare uscată. Compoziția soluției de filat se modifică în mod corespunzător. Pentru filarea după metoda umedă se folosește o soluție cu viscozitatea de 50–100 s, concentrația în polimer 24–30%, în timp ce la metoda uscată viscozitatea soluției atinge 200–300 s, iar concentrația în polimer 32–34%.

Industrial, pînă în prezent, se preferă metoda umedă de filat, pentru că pe lângă faptul că produsele rezultate au proprietăți superioare fibrelor obținute prin metoda uscată, metoda umedă este mai convenabilă din punct de vedere sanitar și igienic (reducerea toxicității și folosirea temperaturii normale).

La filarea uscată, la partea superioară a mașinii de filat, temperatura se ridică pînă la 45–50°C, astfel încît condițiile de lucru sînt dificile.

Fig. 69. Mașina de filat tip PB–225 I.H. :

1 – conductă de alimentare; 2 – 3 – blocul pompetelor; 4 – conductă de viscoză; 5 – filtru-luminare; 6 – pipă; 7 – filieră; 8 – cap de filare; 9 – tub de sticlă; 10 – 11 – discuri de filare; 12 – rolă de tratare; 13 – 14 – mecanism de înfășurare (bobină); 15 – conducător de fir; 16 – tub; 17 – supapă; 18 – colector; 19 – tub de evacuare; 20 – dop de închidere; 21 – pîlnie.

În cele ce urmează ne vom ocupa de metoda umedă de filat, practică în U.R.S.S. cu mașini bilaterale tip PB 225 IH, cu două etaje și 158 de locuri de filat, cu 225 mm distanță între filiere (fig. 69).

Mașina cuprinde următoarele părți:

a. Elementele principale de distribuție, dozare, alimentare a soluției de filat la filieră.

b. Elementele care servesc pentru crearea și menținerea condițiilor necesare formării fibrei pentru procedeul tehnologic dat.

c. Mecanismul de întindere.

d. Mecanismul de recepție destinat înfășurării firelor filate pe bobine.

Elementul de alimentare cuprinde:

- Sistemul de distribuție a soluției.
- Pompele care dozează debitul soluției de filare la fiecare loc de filaj.

- Filtrele necesare penultimei filtrări.

- Tuburi de racordare și filiere.

Filiera folosită la filarea fibrei din policlorură de vinil clorurată este confecționată din Ni, Ta sau aliaj Au—Pt și poate conține în cazul fibrelor scurte 2 000—3 000 orificii cu ϕ 0,80—0,12 mm.

Construcția elementului de formare a fibrei ce iese din filieră depinde de condițiile tehnologice cerute. În cazul clorinului, fibra se formează prin coagulare în baia de apă dedurizată și pentru aceasta sînt necesare vase și sisteme de circulație și recirculație a apei. Drumul ce-l parcurge în baie este de 2 m, și de aceea se folosesc pentru baie vase individuale pentru fiecare filieră.

Ca baie de filat se folosește apa sau mai bine o soluție de acetonă în apă (3,5—4% acetonă la filarea mătăsii și 8—10% acetonă la obținerea fibrelor scurte). Temperatura de filare este de 20°C, pentru a se evita evaporarea intensă a acetonei din baie. La filarea umedă, cantitatea principală de acetonă se recuperează din baia de filat, prin rectificarea amestecului de apă-acetonă.

Viteza de filat este de 30—40 m/min, iar întinderea fibrei clorin atinge 150—300%. Această întindere se realizează o dată (cazul mătăsii) sau în mod gradat — treptat (fibre scurte).

Bobinele trec apoi la uscare, la temperatura de 60—65°C, se uleiază și se rebobinează pe mosoare. O atenție deosebită trebuie acordată la uscare. Temperatura nu trebuie să treacă de 65°C, pentru că fibrele clorin, fiind termoplastice, încep să se deformeze la 80—90°C.

În funcție de țara și firma producătoare, fibrele și firele din policlorură de vinil clorurată au diferite denumiri, așa cum rezultă din tabela 33.

Fibra italiană Movil se întrebuințează atît ca fibra tehnică cît și la îmbrăcăminte pentru reumatici „reumovyl”, ca material de umplutură pentru saltele, plapume etc. Amestecul de movil și celofibră servește la confecționarea păturilor, a țesăturilor și tricotajelor folosite pentru lenjerie.

TABELA 33

Diferite denumiri comerciale ale fibrelor din polietilena de vinil

Țara producătoare	Denumirea comercială
U.R.S.S.	Clorin
Italia	Movil
Franța	Rhovil
	Izovil
	Termovyl
	Fibravyl
	Chrinnovyl
	Rhovidel
Germania	P.C.V.
	Pe-Ce
	Rhovyl-Fibra
Japonia	Rhovyl-Iso
	Tevilon
	Kurehalon
U.S.A.	Vynilchloride
Anglia	Bistrand
	Bexan

2. PROPRIETĂȚILE POLICLORURII DE VINIL CLORURATE SUPPLEMENTAR

După clorurare suplimentară, solubilitatea clorurii de polivinil se mărește, datorită modificării structurii regulate a polimerului. Ea se dizolvă ușor în acetonă și alte cetone, în hidrocarburi clorurate etc.

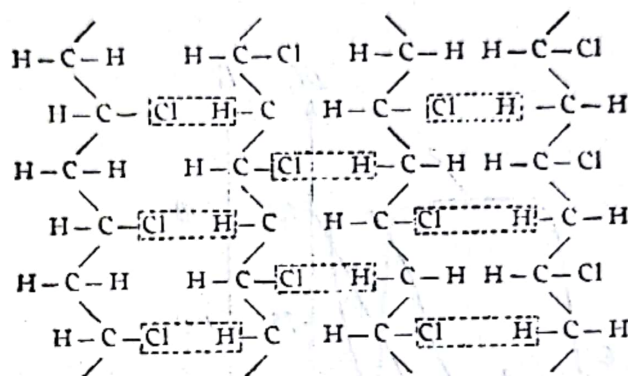
Intensitatea acțiunii reciproce intermoleculare în policlorura de vinil clorurată este mai mică decât în policlorura de vinil, ceea ce duce la diferențieri și în ceea ce privește caracteristicile fizico-chimice ale fibrelor rezultate, după cum reiese din tabela 34.

TABELA 34

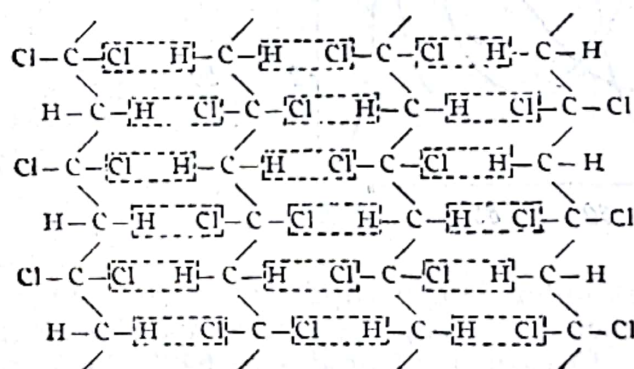
Caracteristicile polimerilor vinilici

Indicii	Policlorura de vinil clorurată suplimentar	Policlorura de vinil	Policlorura de viniliden
Rezistența, în kg/mm ² calcul			
după -C-C-	145	166	141
după -H-Cl-	4 180	6 580	12 310
Rezistența la rupere a fibrei în kg/mm ²	30-40	40-50	25-30
Temperatura de înmuiere, în °C	110	120	140
Solubilitatea în solvenți organici obișnuiți	Bună în toate hidrocarburi clorurate, cetone etc.	În hidrocarburi clorurate la încălzire în cetone etc.	Nu este solubil
Cristalinitate	Amorf	Amorf	Cristalin

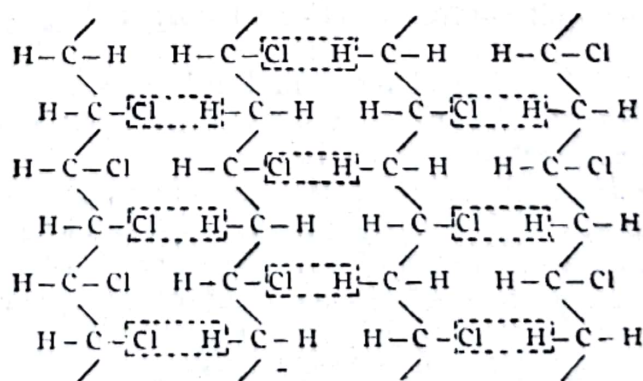
Dăm mai jos formulele structurale plane pentru policlorura de inil, policlorura de viniliden și policlorura de vinil clorurată suplimentar, care pune în evidență legăturile intermoleculare ce iau naștere între atomii de clor și cel de hidrogen :



Policlorura de vinil



Policlorura de viniliden



Policlorură de vinil clorurată suplimentar

O parte din legăturile intermoleculare, existente în policlorura de vinil, lipsesc în policlorura de vinil clorurată suplimentar. Pe măsură creșterii procentului de clor se modifică și proprietățile fizico-chimice (greutate spe-

cifică, temperatura de înmuiere, solubilitatea rășinei și viscozitatea soluțiilor), așa cum se observă în figura 70.

Rășina cu un conținut între 63—65% clor se remarcă prin cea mai mare solubilitate în acetonă și viscozitate minimă.

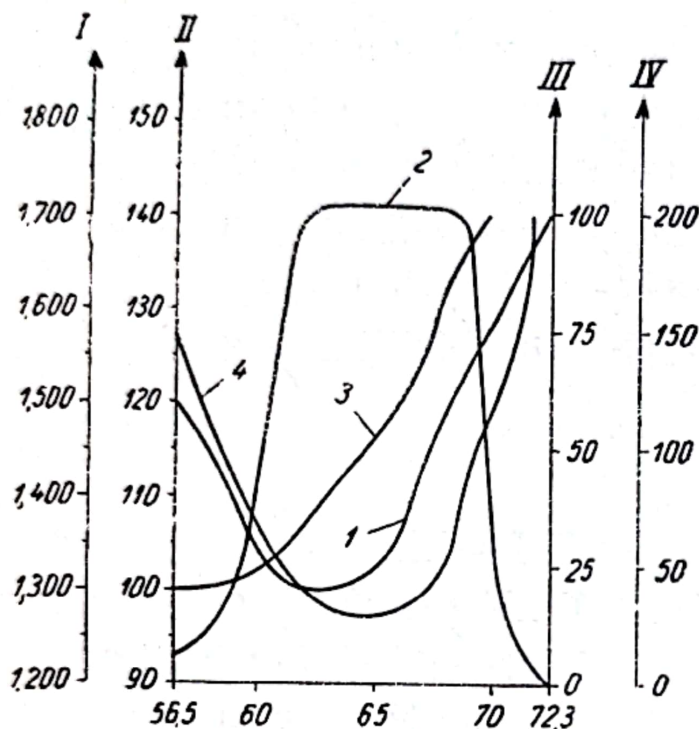
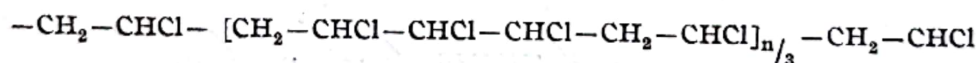


Fig. 70. Influența conținutului în clor asupra proprietăților polymerului:

1 — temperatura de înmuiere a rășinii; 2 — solubilitatea în acetonă; 3 — greutatea specifică; 4 — viscozitatea specifică a soluției; 5 — % în dicloretan.

Distribuirea atomilor de clor suplimentari de-a lungul lanțului macromolecular este un factor esențial, care aduce după sine modificări în proprietăți și comportare. În cazul unui produs cu 64% clor în polymer, un atom suplimentar de clor se distribuie la trei verigi clorură de vinil. Structura clorurii de vinil clorurată suplimentar poate fi reprezentată astfel:



Prezența clorului în lanțul macromolecular nu este unicul factor care determină calitatea policlorurii de vinil clorurate suplimentar; la aceasta se adaugă și polimolecularitatea rășinii.

Proprietățile fizico-chimice ale fibrelor chimice sînt determinate atît de regimul de lucru, cît și de mărimea greutatei moleculare a polymerului.

Pentru determinarea greutatei moleculare, respectiv a gradului de polimerizare, în practică se folosește în mod curent ecuația lui H. Staudinger.

$$\eta_{sp} = K \cdot c \cdot P,$$

unde

η_{sp} este viscozitatea specifică a soluției diluate;

K — constanta;

c — concentrația polymerului, în g/l;

P — gradul de polimerizare.

Valorile constantei K pentru o serie de solvenți sînt date mai jos în tabela 35.

TABELA 35

Valorile constantei K pentru o serie de solvenți

Solvenți	Valoarea $K \times 10^5$
Acetonă	5,80
Ciclohexanol	11,36
Clorbenzen	8,00
Diclorețan	6,44
Tetraclorētan	9,36
Clorură de metilen	7,88
Cloroform	7,98

Totuși se știe că greutatea moleculară a polimerului este o oarecare mărime medie statistică și de aceea ar putea interesa în mod deosebit polimolecularitatea polimerului. B.E. Geller a cercetat caracterul polimolecular al materialelor destinate prelucrării în fibre și a stabilit că conținutul mediu în clor la toate fracțiile moleculare este același, cu excepția fracției cu greutate moleculară minimă, care este constituită din amestecuri organice. Rezultatele acestor cercetări sînt date în tabela 36.

TABELA 36

Compoziția chimică a fracțiilor obținute la determinarea polimolecularității clorurii de vinil clorurată suplimentar

Substanța	Randament în %	Greutatea moleculară	Conținutul, în %		
			Clor	Cenușă	Fier
Rășina inițială	—	73.250	64,52	0,15	0,015
Fracția I	58,06	89.540	64,52	0,10	—
Fracția II	26,66	64.380	64,39	0,09	—
Fracția III	5,49	43.660	64,48	—	—
Fracția IV	3,37	36.260	64,55	—	—
Fracția V	1,45	29.230	64,45	—	—
Fracția VI	4,87	2.960	53,47	1,30	0,201

Influența gradului de polimerizare a policlorurii de vinil clorurate suplimentar asupra proprietăților fibrei clorin se poate urmări în figura 71. În figura 72 sînt reprezentate curbele diferențiale care caracterizează polimolecularitatea policlorurii de vinil, pentru diferite tipuri comerciale.

Dacă se compară diferitele fracții din policloruri de vinil clorurate, cu grade medii de polimerizare apropiate, se constată o dependență a proprietăților fizico-mecanice și a stabilității termice a fibrei clorin de conținutul fracțiunilor micromoleculare (tabela 37).

O caracteristică principală a policlorurii de vinil clorurate suplimentar este stabilitatea chimică ridicată. Peliculele rezultate sînt impermeabile pentru majoritatea acizilor minerali, alcalii și săruri.

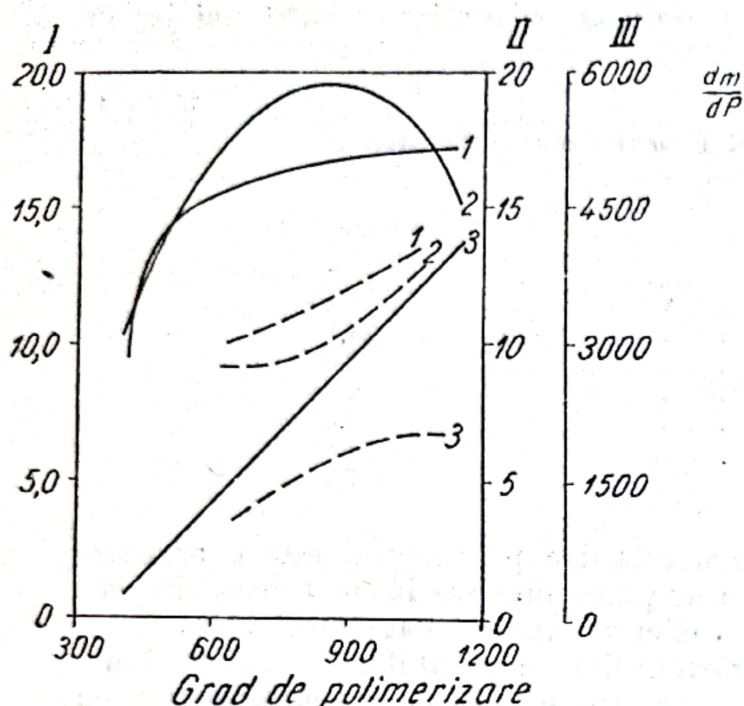


Fig. 71. Influența gradului de polimerizare a policlorurii de vinil clorurate asupra proprietăților fizico-mecanice ale fibrei clorin:

1 — lungime de rupere; 2 — alungire; 3 — număr de duble îndoituri; — — — proba fracționată — — — proba nefracționată.

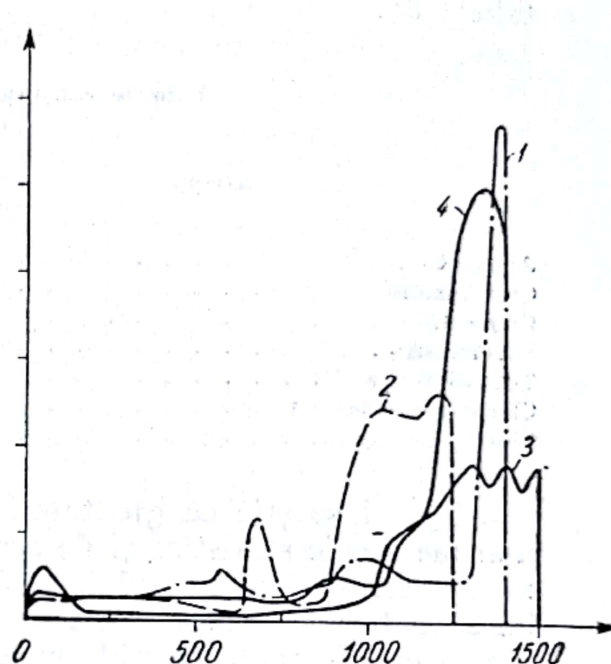


Fig. 72. Curbele diferențiale ale compoziției fracționale a policlorurii de vinil clorurate, pentru diferite tipuri comerciale:

1, 2, 3 — Ighelit PT; 4 — rășina tip T.

O a doua caracteristică principală este stabilitatea la acțiunea bacteriilor, moliilor și hidrofobia crescută. Într-un mediu $\varphi = 95\%$, la 20°C , rășina absoarbe cel mult $0,3\%$ apă.

Această proprietate permite utilizarea fibrei clorin la confecționarea unor unelte de pescuit, diverse plase, otgoane etc.

O a treia caracteristică este dată de proprietățile dielectrice la 20°C .

TABELA 37

Influența conținutului fracțiunilor micromoleculare din rășini, din clasa T, asupra proprietăților fibrei clorin

Conținutul fracțiilor micromoleculare %	Proprietățile fizico-mecanice			Temperatura de înmuiere a fibrei $^\circ\text{C}$
	Lungimea de rupere km	Alungire %	Număr de duble îndoituri	
17,5	14,8	22,7	3 150	109—113
22,8	13,2	21,3	2 670	106—110
26,8	12,5	20,7	2 130	102—105
28,6	12,3	17,9	1 450	103—105
31,7	12,2	16,1	1 110	102—106

Neajunsul principal al fibrei clorin este termoplasticitatea sa. Rășina începe să se înmoaie la $95-105^{\circ}$, iar fibra la $105-115^{\circ}\text{C}$. Prin încălzire îndelungată la 100°C , fibra devine aspră și friabilă.

Acest neajuns a fost înlăturat prin obținerea fibrelor din copolimeri ai clorurii de vinil cu alți monomeri (acetat de vinil, clorură de viniliden, acrilonitril).

3. PROPRIETĂȚILE CHIMICE ALE SOLUȚIEI DE FILARE ȘI PREGĂTIREA EI

În figura 73 se reprezintă dependența viscozității soluțiilor de concentrația polymerului, în diferiți solvenți.

O capacitate maximă de dizolvare a polymerului o are oxidul de propilen, pentru că viscozitatea soluțiilor concentrate în acest solvent este minimă.

În cazul unei concentrații mari a polymerului ($28-30\%$), viscozitatea soluțiilor de policlorură de vinil clorurată — în oxid de propilen și în acetona — variază puțin.

În tabela 38 sînt expuse datele care indică modificarea proprietăților soluțiilor concentrate de polymer în funcție de temperatură și concentrație pentru rășina cu grad de polymerizare mediu = 1 000.

Pentru micșorarea viscozității soluțiilor concentrate de polymer, dizolvarea nu se face de obicei într-un solvent pur, ci cu un adaos mic de diluant,

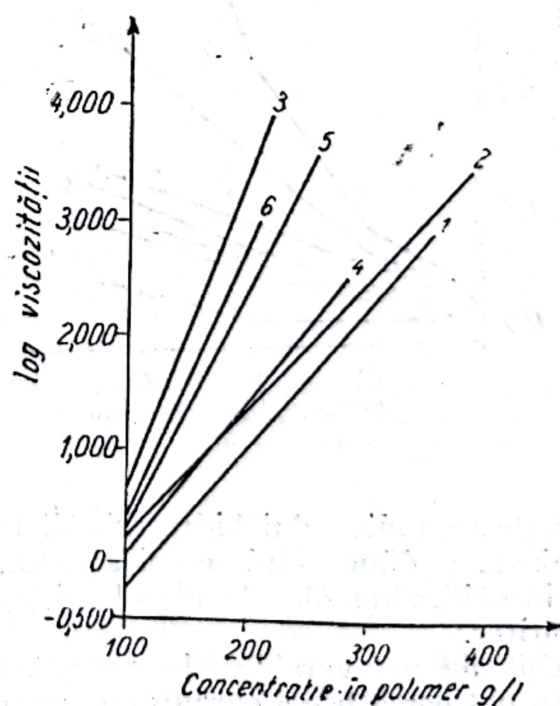


Fig. 73. Viscositatea soluțiilor de polymer în diferiți solvenți:

1 — oxid de propilen; 2 — acetona; 3 — ciclohexan; 4 — dicloretan; 5 — clorură de metilen; 6 — tetracloretan.

TABELA 38.

Modificarea proprietăților soluțiilor concentrate de polimer în funcție de temperatură și concentrație

Concentrația soluției %	Viscozitatea, în poise, la temperatură, în °C			
	20	25	30	35
20,0	21,44	18,76	17,69	15,54
22,5	38,18	35,51	32,91	29,45
25,0	44,00	40,83	35,51	32,24
27,5	88,05	79,53	77,00	58,92
30,0	182,13	154,47	136,60	116,51
32,5	410,00	401,00	289,00	261,40
35,0	834,00	704,00	555,00	438,00
37,5	1504,00	1164,00	1150,00	750,00

ca la filarea mătășii acetat. Totuși, prin introducerea la soluția de policlorură de vinil clorurată suplimentar în acetonă a diferiților alcooli și îndeosebi a apei, viscozitatea soluției nu numai că nu se micșorează, ci crește mult; un adaos ulterior în soluție duce la formarea de geluri, așa cum se arată în figura 74.

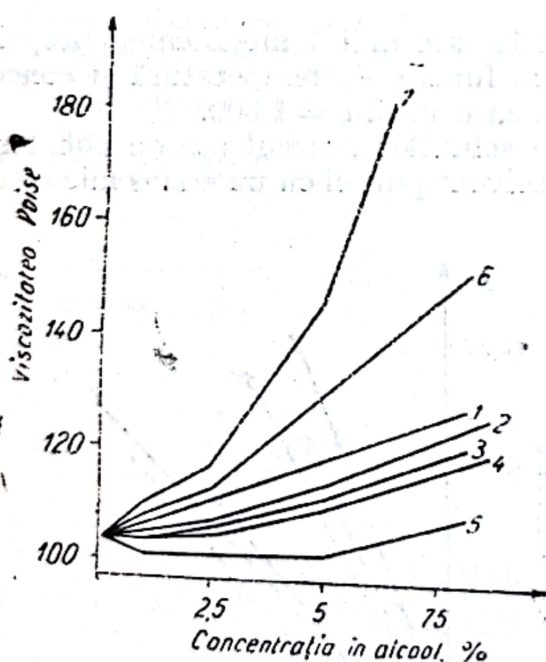


Fig. 74. Viscositatea unei soluții 28% polimer în amestec de acetonă și alcooli:

1 — metanol; 2 — etanol; 3 — butanol; 4 — alcool izoamil; 5 — ciclohexanol; 6 — etilenglicol; 7 — glicerină.

Cu creșterea radicalului hidrocarburii în molecula alcoolului, acțiunea de gelatinizare a diluantului se micșorează, iar prin creșterea numărului grupelor hidroxilice în molecula alcoolului, gradul de structurare a soluției crește simțitor.

Deosebit de nefavorabilă, în această direcție, este acțiunea apei.

Pentru obținerea fibrei clorin după metoda umedă se folosesc soluții de 28% polimer în acetonă. Schema procesului tehnologic de preparare a so-

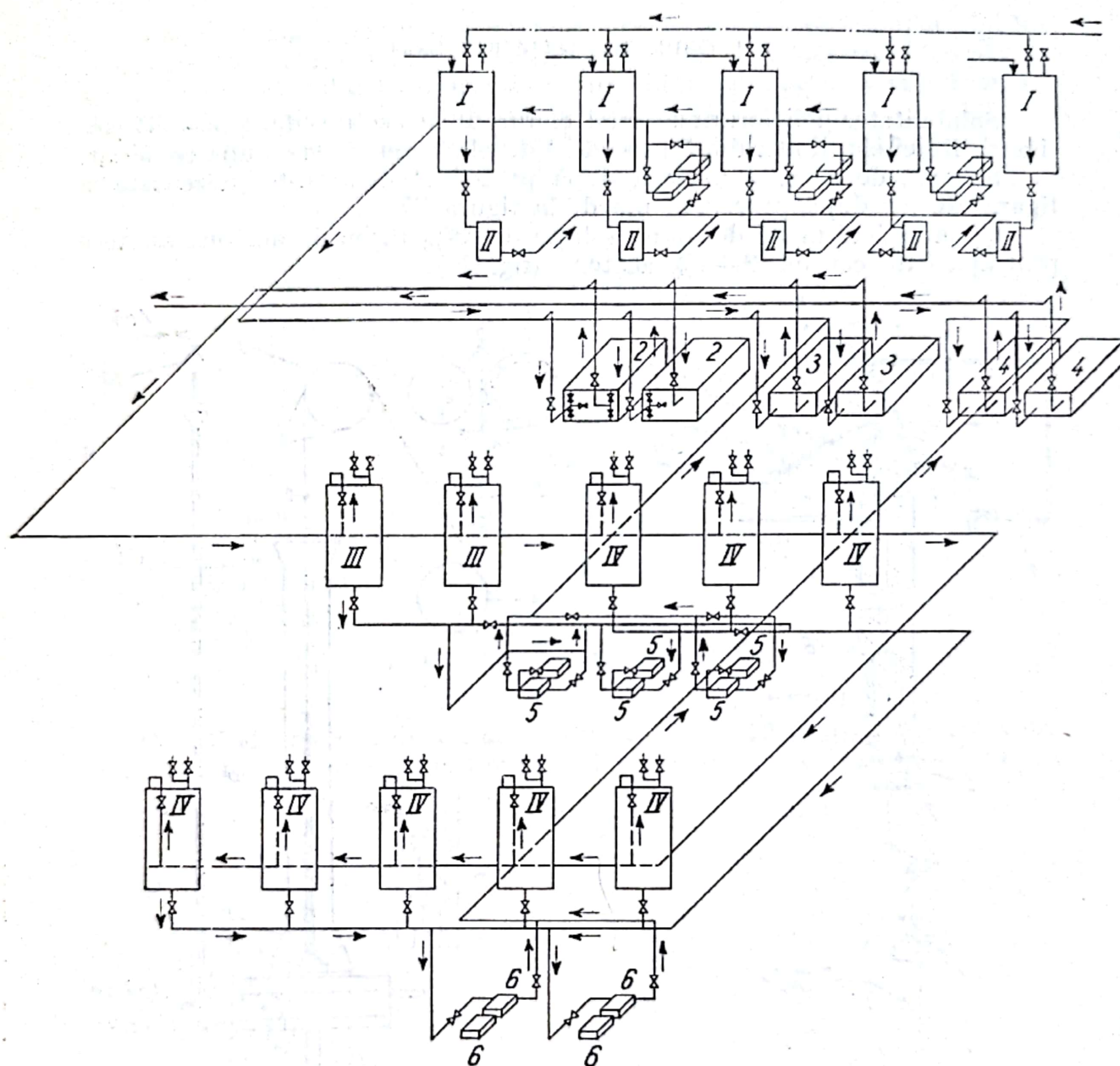


Fig. 75. Schema preparării soluțiilor de filare:

I — aparat de dizolvare; II — separator de nămol; III — rezervor intermediar; IV — rezervor de filare; 1, 5, 6 — pompă cu roți dințate pentru prima, a doua și a treia filtrare; 2, 3, 4 — filtru-presă pentru prima, a doua și a treia filtrare.

luțiilor de filare este dată în figura 75. Se încarcă rezervorul cu rășina și se trimite în aparatul de dizolvare acetona sub agitare, cu 35 rot/min.

Durata operației, inclusiv încărcarea, este între 14—16 ore. Apoi soluția trece prin scurgere liberă în separatorul de nămol II și prin intermediul unei pompe cu roți dințate trece la filtrul-presă cu ramă, pentru cele trei filtrări. Urmează dezaerarea soluției și apoi filarea.

4. OBTINEREA MĂTĂSII CLORIN

Solubilitatea policlorurii de vinil clorurate în acetonă face posibilă obținerea fibrei clorin atât după procedeul de filare umed cât și după cel uscat.

Schema de filare a mătăsii după procedeul uscat este prezentată în figura 76, iar după procedeul umed, în figura 77.

La procedeul umed de filare, soluția de 28% rășină în acetonă se trece prin apa care conține 3–5% acetonă (fig. 77).

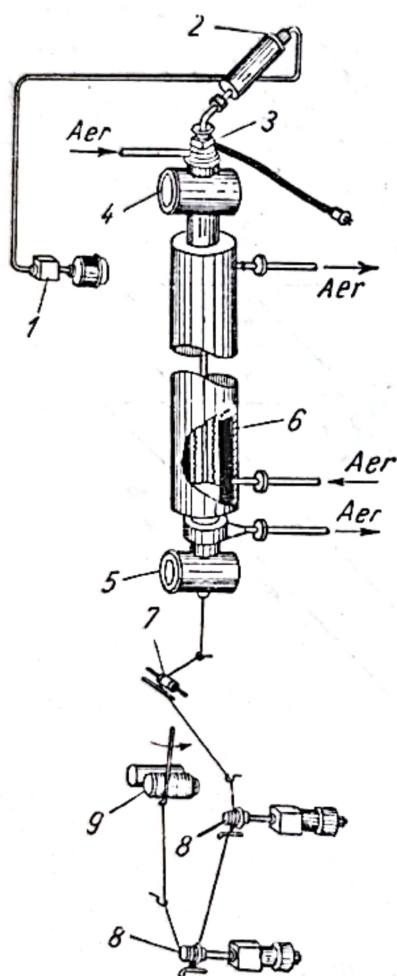


Fig. 76. Schema formării mătăsii după procedeul uscat de filare:

1 - pompă; 2 - filtru-luminar; 3 - preîncălzitor electric; 4 - vizor superior; 5 - vizor inferior; 6 - manta de încălzire; 7 - rolă de ulei; 8 - role de întindere; 9 - bobine.

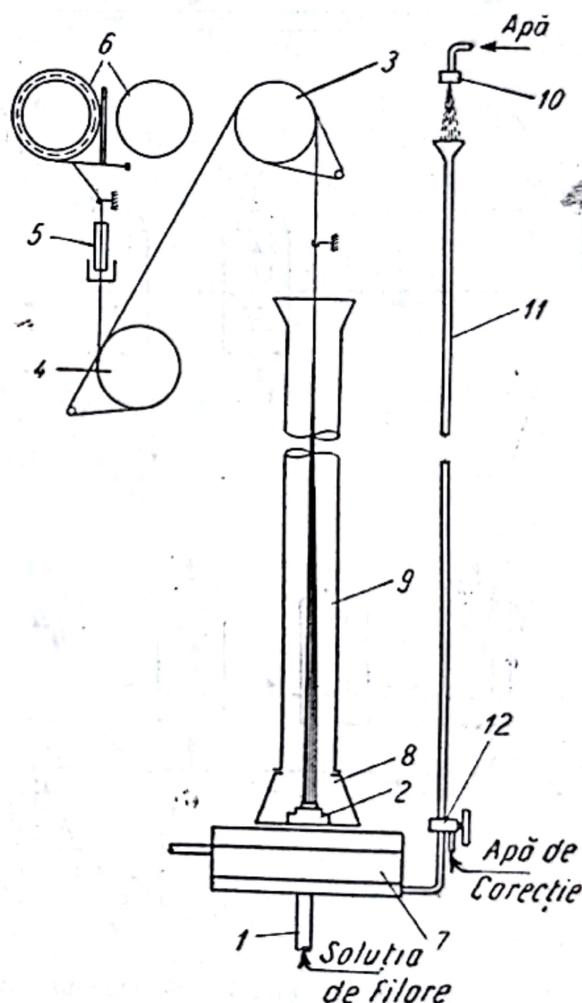


Fig. 77. Schema formării mătăsii după procedeul umed de filare:

1 - melc; 2 - filieră; 3 - disc de filare superior; 4 - disc de filare inferior; 5 - șabă de ulei; 6 - bobine de recepție; 7 - preîncălzitor cu apă; 8 - conul băii; 9 - nișă de filare; 10 - injector; 11 - tub de presiune; 12 - ventil de alimentare.

În baia de filare, soluția se coagulează, iar firul care se formează înaintea înfășurării pe bobină se întinde cu 130–150%, prin discurile de filare. În funcție de numărul mătăsii, viteza de filare la procedeul umed de filare este de 25–55 m/min.

La funcționare, pompele creează o presiune de peste 40—50 at (fig. 78) ; cantitatea de soluție trimisă în unitatea de timp se păstrează constantă. Ca urmare, numărul mătăsii în cursul întregului ciclu, inclusiv până la schimbul filtrului-lumânare, în mod practic nu se schimbă.

După filare urmează întinderea fibrelor la rece și apoi la cald, concomitent avînd loc fixarea structurii lor.

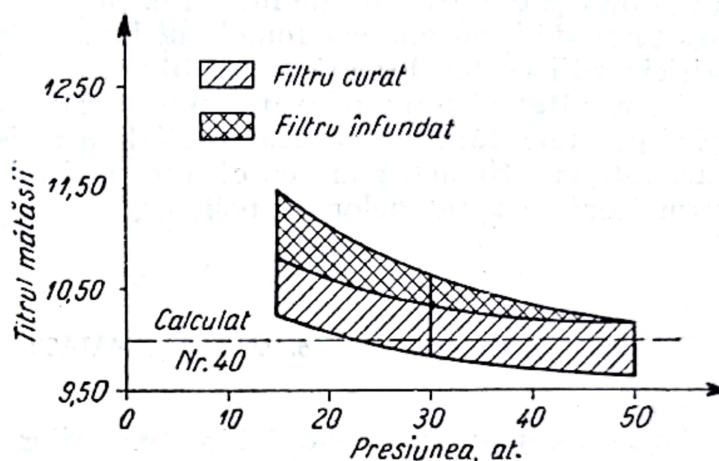


Fig. 78. Influența presiunii maxime asupra numărului mătăsii create de pompa NS 0,8 I.

5. PROCESUL DE TERMORELAXARE

Cercetînd procesul de termorelaxare a fibrei saniv, obținută din copolimerul clorurii de vinil și acrilonitril, Z.A. Rogovin și colaboratorii au ară-

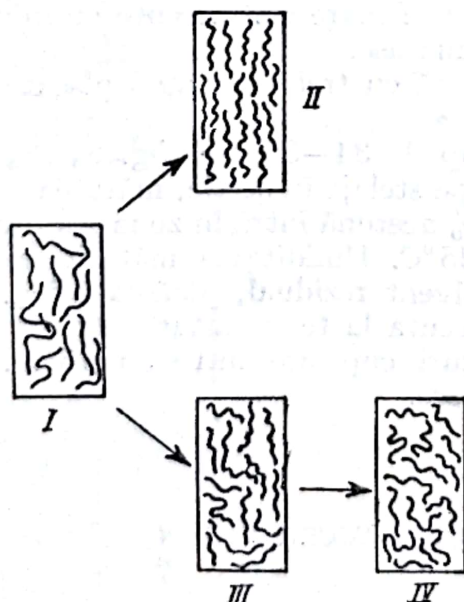


Fig. 79. Schema variației structurii moleculare a fibrei clorin la termorelaxare.

tat că la încălzirea fibrei în condițiile contracției libere, pe o carcasă rigidă, se produce micșorarea gradului de orientare al macromoleculelor. La termorelaxarea fibrei în condițiile contracției libere, se micșorează gradul de

orientare. Totodată, intensitatea interacțiunii intermoleculare crește din cauza reîmpărțirii legăturilor intermoleculare mai rezistente între grupele polare izolate ale macromoleculelor.

La termorelaxare se produce trecerea polimerului din starea I în starea a II-a (fig. 79).

Viteza procesului de termorelaxare se determină prin structura fibrei, prin durata și temperatura de încălzire. Supratensiunile interioare se micșorează totodată iar forma macromoleculelor se schimbă, probabil cu păstrarea poziției medii a catenelor față de axa fibrei.

Ca rezultat al termorelaxării fibrei încărcate se observă mărirea alungirii ei generale, fără micșorarea esențială a rezistenței. Efectul de termorelaxare este cu atât mai mare cu cât este mai mică intensitatea interacțiunii intermoleculare a catenelor de polimer.

6. USCAREA MĂTĂSII

La uscare se produce îndepărtarea resturilor de acetonă din fibră, evaporarea apei și termorelaxarea.

Încălzirea fibrei proaspăt filate duce la apariția înclieierilor, care atrag după sine un număr mare de rebuturi.

Uscarea mătăsii care conține până la 10% acetonă la temperatură de peste 35–40°C este dificilă, fiindcă se observă înclieierea fibrelor. Încălzirea treptată a fibrei permite preîntâmpinarea apariției înclieierilor. Uscarea mătăsii clorin se face în uscătoare-tunel tip *VTI* (fig. 80). Ele sînt constituite din două tuneluri paralele și în fiecare sînt trecute cîte două șine, pe care se mișcă zece cărucioare cu mătase.

Încălzirea uscătorului se execută cu trei calorifere, plasate la distanțe egale unul de celălalt.

Uscarea fibrei se execută timp de 34–36 ore (fig. 81).

După 8–10 ore de repauzare pe stelaje în secție, mătasea cu circa 22% umiditate și cu un conținut de 2,5% acetonă intră în zona I a uscătorului, în care temperatura finală este de 45°C. Umiditatea mătăsii se reduce aici pînă la 11%, iar conținutul în solvent rezidual, pînă la 1,5%.

În zona a II-a, uscarea se execută la temperaturi între 45° și 50°C și în zona a III-a pînă la temperaturi cuprinse între 55 și 60°. Durata de uscare în fiecare zonă este de 12 ore.

7. OBTINEREA FIBREI SCURTE CLORIN

1) *Schema procesului tehnologic.* Spre deosebire de schema de filare verticală a mătăsii clorin, formarea fibrei scurte se execută după schema orizontală (fig. 82).

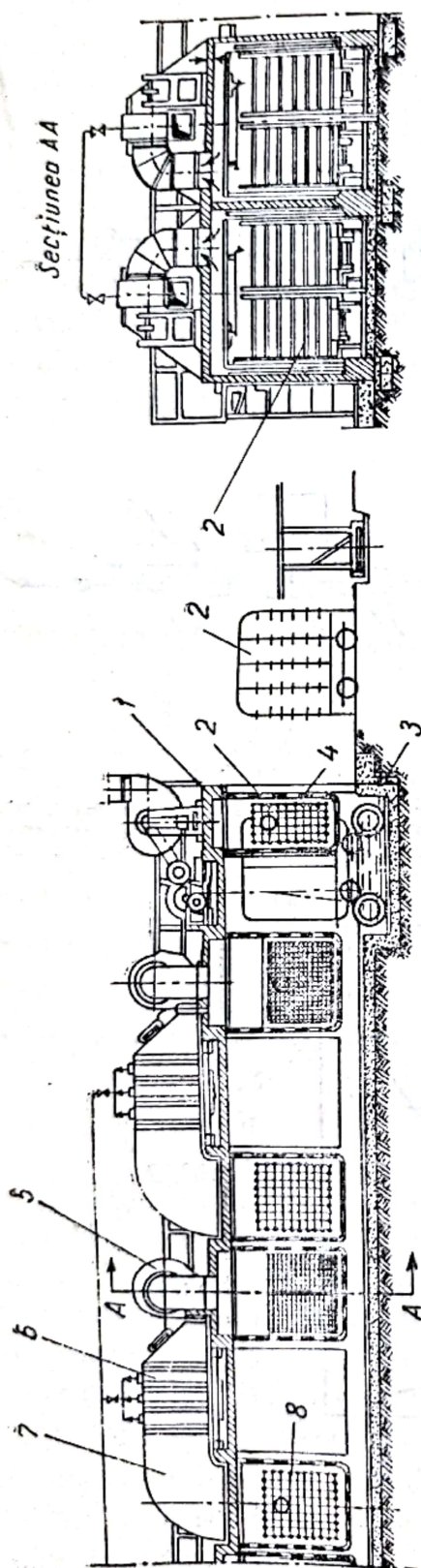


Fig. 80. Uscător tunel tip VTI pentru mătasea clorin:

1 - corp din beton armat; 2 - încălzire cu mătase; 3 - dispozitiv de avansare; 4 - uși; 5 - ventilatoare; 6 - elemente de calorifer; 7 - circulația aerului; 8 - fereastră pentru aspirare.

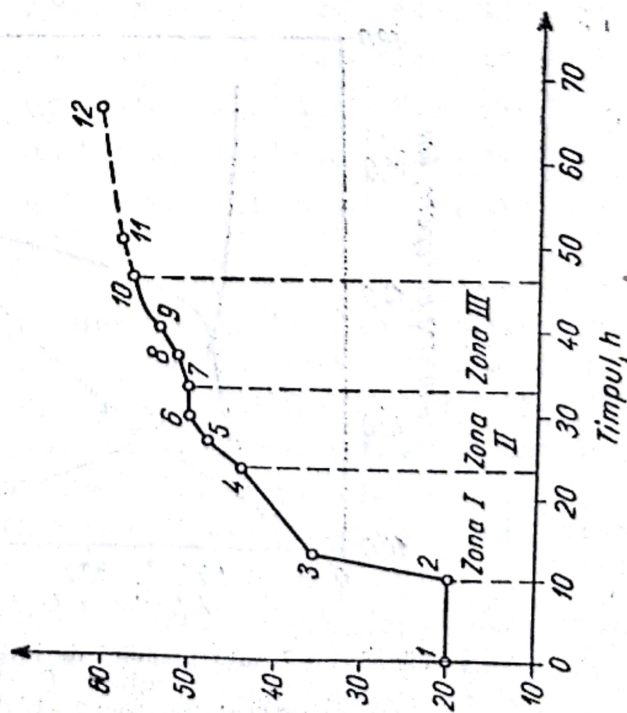


Fig. 81. Variația umidității și conținutului în acetone în procesul de uscare a mătăsii clorin.

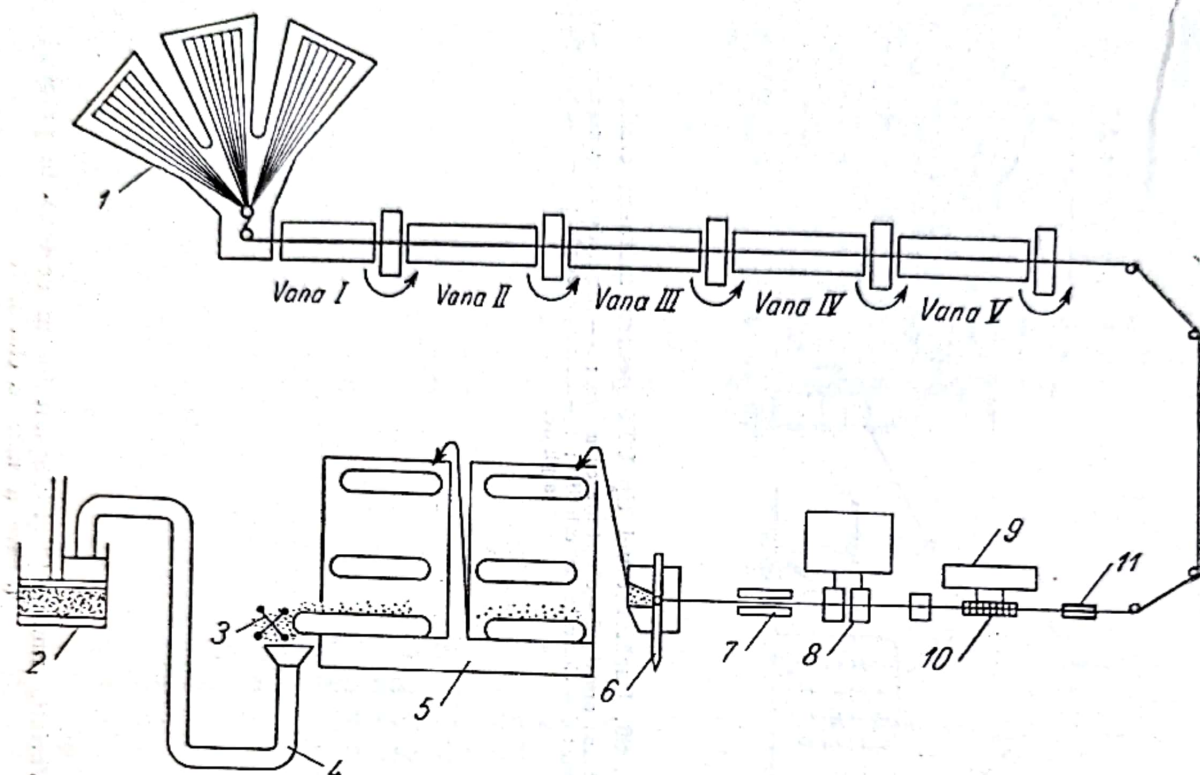


Fig. 82. Schema procesului tehnologic de obținere a fibrei clorin:

1 – palmier de filare; 2 – presă; 3 – defibrator; 4 – transportor pneumatic; 5 – uscător; 6 – mașina de tăiat;
7 – separator de noduri; 8 – valțuri de primire; 9 – cutie de primire; 10 – mașină de gofrat; 11 – compensator de întindere.

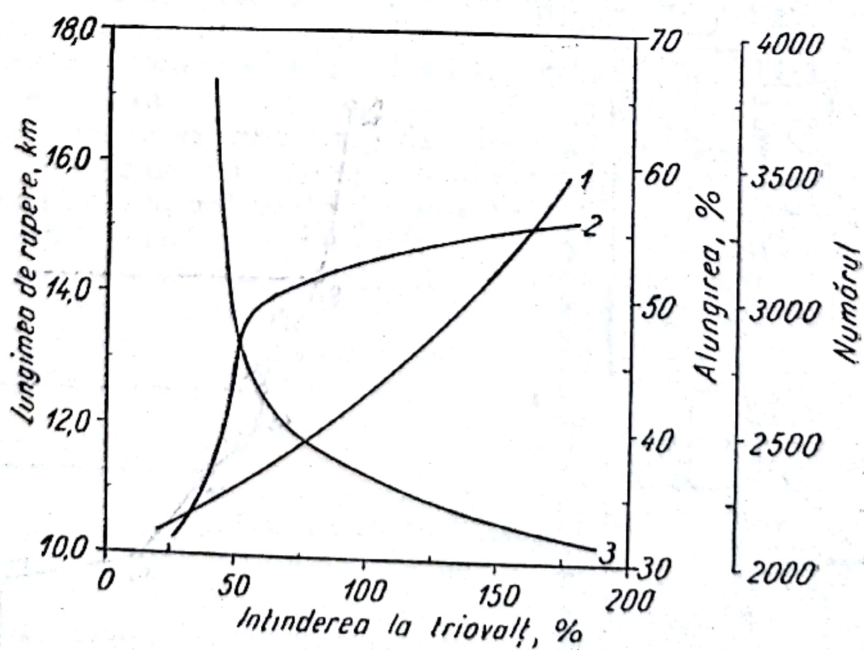


Fig. 83. Influența gradului de întindere pe triovalțuri asupra însușirilor fibrei clorin:

1 – numărul fibrei elementare; 2 – lungimea de rupere; 3 – alungirea.

În procesul de filare a fibrei, cu mărirea gradului de întindere a cablului crește rezistența și elasticitatea ei (fig. 83) și totodată la o întindere de 80—100% se realizează un efect admirabil de întărire.

2) *Influența conținutului în acetonă și a temperaturii din baie asupra însușirilor fibrei.* În tabela 39 sînt prezentate datele care indică influența temperaturii și concentrației în acetonă a soluției de filare, asupra proprietăților fibrei, din care rezultă că reducerea temperaturii apei la filare de la 22 pînă la 14° condiționează creșterea esențială a rezistenței fibrei. La o viteză de filare de 72 m/min și formarea fibrei $N_m = 2\,400$, debitul apei la o filieră atinge circa 100 l pe oră.

TĂBELA 39

Influența temperaturii de formare asupra însușirilor fibrei scurte clorin

Temperatura apei °C			Conținutul în acetonă, în %, din baia de spălare					Conținut de acetonă în fibră, după cada a V-a %	Proprietățile fizico-mecanice ale fibrelor			
la filare	în cada 1, 2 și 3	în cada 4	de precipitare	I	II	III	IV		fineză Nm	Rezistența		Alungire %
										în g	lungimea de rupere km	
22—24	22—24	51	8,5	0,396	0,136	0,057	0,388	2,91	2 332	5,34	12,8	47
22—24	18—20	50	8,0	0,386	0,152	0,066	0,391	5,20	2 356	5,40	12,7	45
18—20	22—24	50	8,7	0,383	0,135	0,080	0,373	5,24	2 380	5,67	13,5	46
18—20	14—16	51	7,6	0,248	0,193	0,070	0,379	5,89	2 580	5,20	13,6	38
14—16	18—20	50	8,3	0,304	0,120	0,050	0,245	5,18	2 700	5,20	13,8	39
14—16	22—24	52	7,1	0,265	0,166	0,077	0,289	5,22	2 450	5,57	14,3	40

Dacă se urmărește, de-a lungul drumului cablului care se formează, schimbarea conținutului de acetonă în apa care intră la filare se observă că în apropierea filierelor concentrația acetonei atinge 35—40% (fig. 84).

Cercetările microscopice au arătat că la ridicarea temperaturii apei în cada a patra pe suprafața fibrei apar striuri (fig. 85).

Probabil acest fenomen este legat de începutul pătrunderii acetonei în fibră, fapt care conduce la modificarea structurii ei.

3) *Influența parametrilor soluției de filare asupra însușirilor fibrei.* Pentru obținerea fibrei scurte clorin cu rezistență între 13,5 și 14,5 km lungime de rupere, se utilizează regimul de formare din tabela 40.

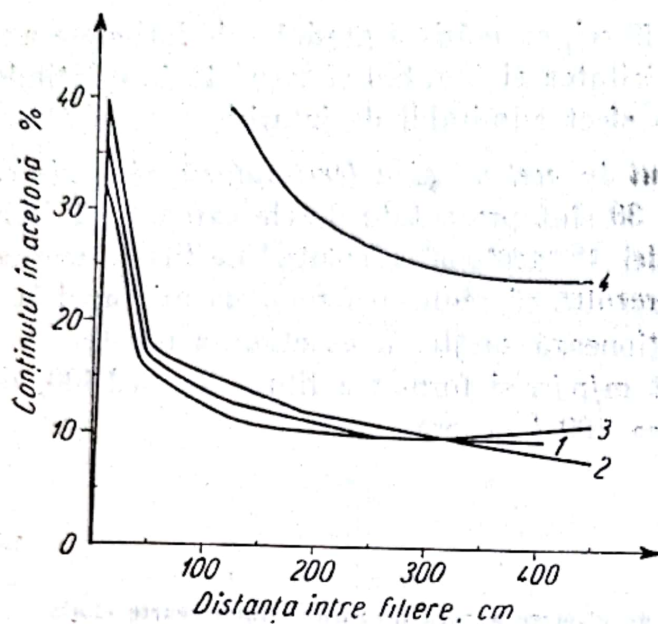


Fig. 84. Schimbarea conținutului de acetonă în apă (curbele 1-3) și în fibră (curba 4) în funcție de lungimea drumului firului în baie:

1 - temperatura băii de 18-20°; 2 - la temperatura băii de 24-26°C; 3 - la temperatura băii de 12-14° C.



Fig. 85. Microfigurile fibrei clorin. Filarea s-a executat la temperatura băii a IV-a:

a - 50°C; b - 65°C.

TABELA 40

Regimul de formare pentru obținerea de fibre scurte clorin cu rezistență între 13,5 și 14,5 km lungime de rupere

Condițiile de lucru	Valorile admise
Temperatura apei care intră la filare, în °C	13±1
Conținutul băii de precipitare în acetonă, în %	10±1
Temperatura apei în prima cadă de spălare, în °C	23±1
Viteza primilor trioalături, în m/min	38
Temperatura apei în cada a II-a de spălare, în °C	23±1
Viteza trioalăturilor secunzi, în m/min	51
Temperatura apei în cada a IV-a de spălare, în °C	51±1
Viteza celui de-al IV-lea trioalt, în m/min	72
Viteza la cel de-al V-lea trioalt, în m/min	73

8. ONDULAREA ȘI TĂIEREA FIBREI

Pentru a da fibrei ondulația necesară pentru prelucrarea mai bună la întreprinderile textile, cablul trece la mașina de ondulat (fig. 86).

O condiție importantă pentru funcționarea continuă a mașinii este întinderea permanentă a cablului, egală aproximativ cu 0,2 kg pe 1 cm sec-

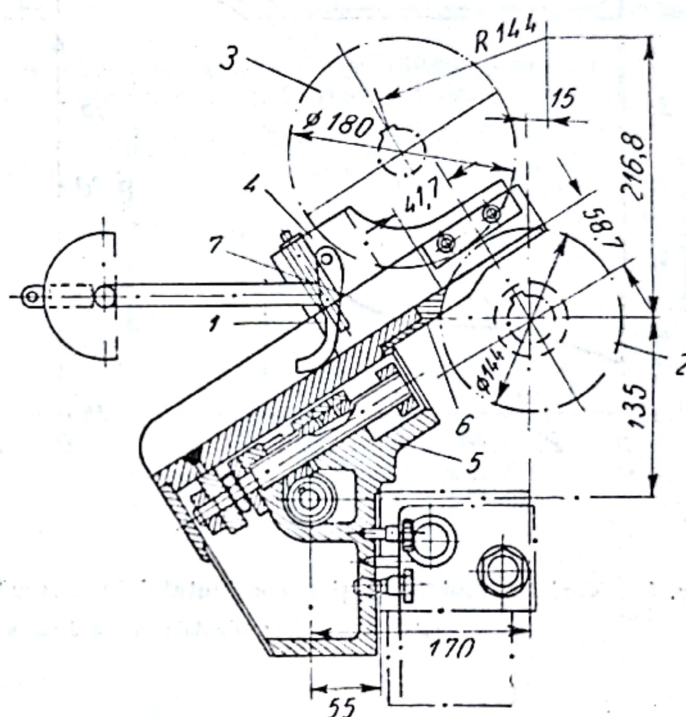


Fig. 86. Mașina de ondulat :

- 1 - supapă; 2 - discul inferior;
3 - discul superior; 4 - pereții
laterali; 5 - masa de lucru;
6 - cuțit; 7 - camera de presare.

țiune transversală. Partea lucrătoare a mașinii de ondulat este camera de presare 7. Cablul, prin intermediul a două discuri, trece în camera de presare, formată din peretele supapei 1, cu suprafețele discurilor 2 și 3 și pereții laterali 4 ai mesei de lucru 5.

Uscarea fibrei scurte clorin. Fibra scurtă proaspăt filată conține 4—5% acetonă reziduală.

Pentru obținerea fibrei scurte uniforme din punctul de vedere al indicilor fizico-mecanici, este necesar să se execute uscarea și termorelaxarea cu mărirea treptată a temperaturii. În zona temperaturilor înalte, fibra trebuie să ajungă fără acetonă reziduală. Uscarea fibrei se execută pe benzi transportoare. Schematic, mișcarea fibrei scurte în uscător se prezintă în figura 87 și tabela 41.

Trecând din etaj în etaj, fibra trece prin zone cu temperatura în creștere. În prima secție a uscătorului temperatura crește de la 35—40°C până la 52—56°C, iar acetona din fibră se evaporă complet. În a doua secție, fibră se supune la termorelaxare, în scopul fixării ondulației și măririi stabilității termice, temperatura inițială fiind 60—65°, iar cea finală 70—75°C.

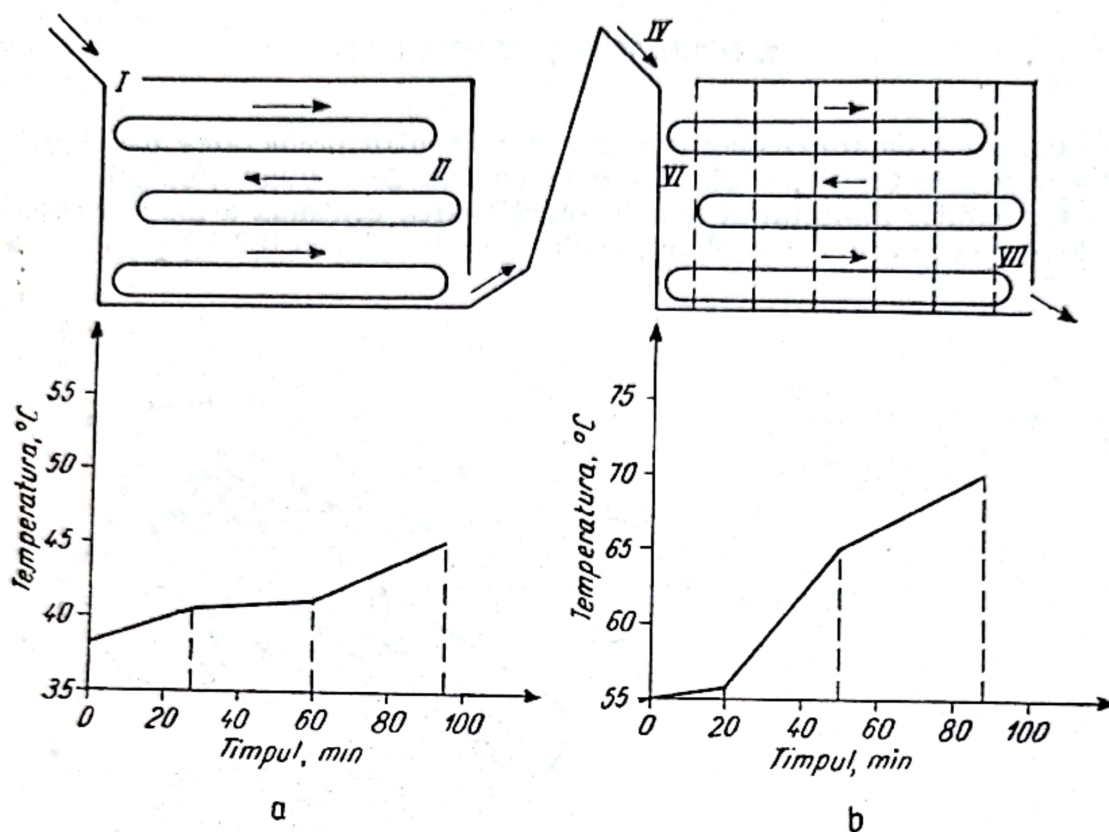


Fig. 87. Variația umidității și a conținutului în acetonă în timpul uscării fibrei clorin:
a — prima secție a uscătorului; b — a doua secție a uscătorului.

TABELA 41

Umiditatea și conținutul în acetonă ale fibrei elorin în diferite zone ale uscătorului

Zona	Umiditate %	Conținut în acetonă %
I	39,3	4,1
II	30,1	2,1
III	11,7	0,7
IV	10,7	—
V	4,3	—
VI	3,6	—
VII	1,9	—

În procesul de uscare și termorelaxare se mărește elasticitatea fibrei scurte. Așa, de exemplu, lina are o elasticitate de 87,7%, bumbacul 74,5%, clorinul 78,3%. Prin încălzirea pînă la 78°C, elasticitatea fibrei clorin atinge 82—83%. După uscare, fibra este supusă uleiierii cu preparate pe bază de esteri sulfonați ai acidului oleic, glicerină și naftalină. Fibra finită uscată conține de la 1,0 pînă la 1,5% substanțe de uleiare.

9. REGENERAREA ACETONEI

Separarea acetonei din soluțiile apoase diluate și uscarea ei completă se realizează prin distilare fracționată. Acetona nu formează cu apa amestecuri azeotrope. Ele se caracterizează prin volatilități foarte diferite. În tabela 42 se prezintă datele care caracterizează mobilitatea vaporilor sa-

TABELA 42

Mobilitatea vaporilor saturați de acetonă și apă pentru diferite temperaturi, comparativ cu alți solvenți, utilizați la fibre chimice

Temperatura °C	Tensiunea de vapor, în mm Hg.					
	apă	acetonă	metanol	etanol	sulfură de carbon	eter etilic
-10	—	38,7	15,5	5,6	78,8	111,80
0	4,6	63,3	29,6	12,2	127,3	184,90
10	9,17	115,6	54,7	23,8	198,1	291,80
20	17,40	184,8	96,0	44,0	297,5	442,4
30	31,5	282,7	160,0	78,1	432,7	647,9
40	54,9	421,5	260,5	133,4	616,7	921,2
50	92,0	612,6	406,0	219,8	854,0	1276,0
60	148,8	860,6	625,0	350,2	1173,0	1728,0
70	233,1	1190,0	857,2	540,9	1570,0	2294,0
80	354,6	1610,0	1341,0	811,8	2032,0	2991,0
90	525,4	2140,0	1897,0	1186,5	2619,0	3840,0
100	760,0	2796,0	2621,0	1692,3	3325,0	4859,0

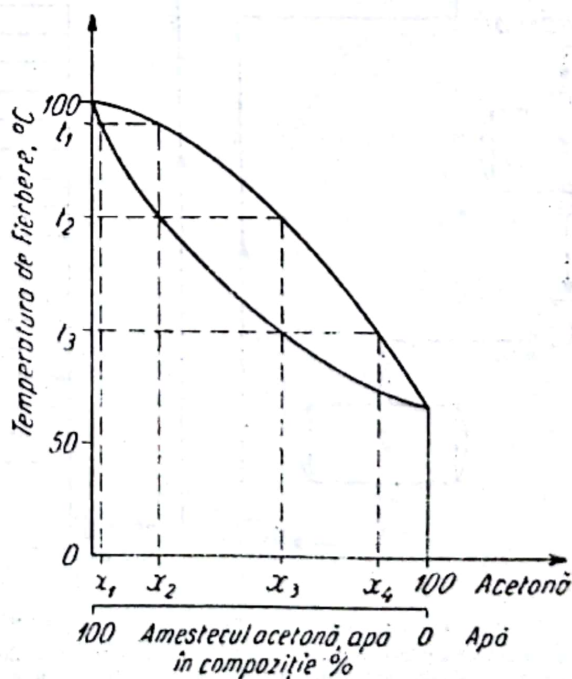


Fig. 88. Dependența temperaturii de fierbere a amestecului acetonă-apă de compoziția lui.

turați de acetonă și apa pentru diferite temperaturi, comparativ cu alți solvenți, utilizați în industria de fibre chimice.

Distilarea fracționată a amestecurilor în scopul separării lor se efectuează în mod obișnuit la o presiune constantă. În figura 88, curba inferioară

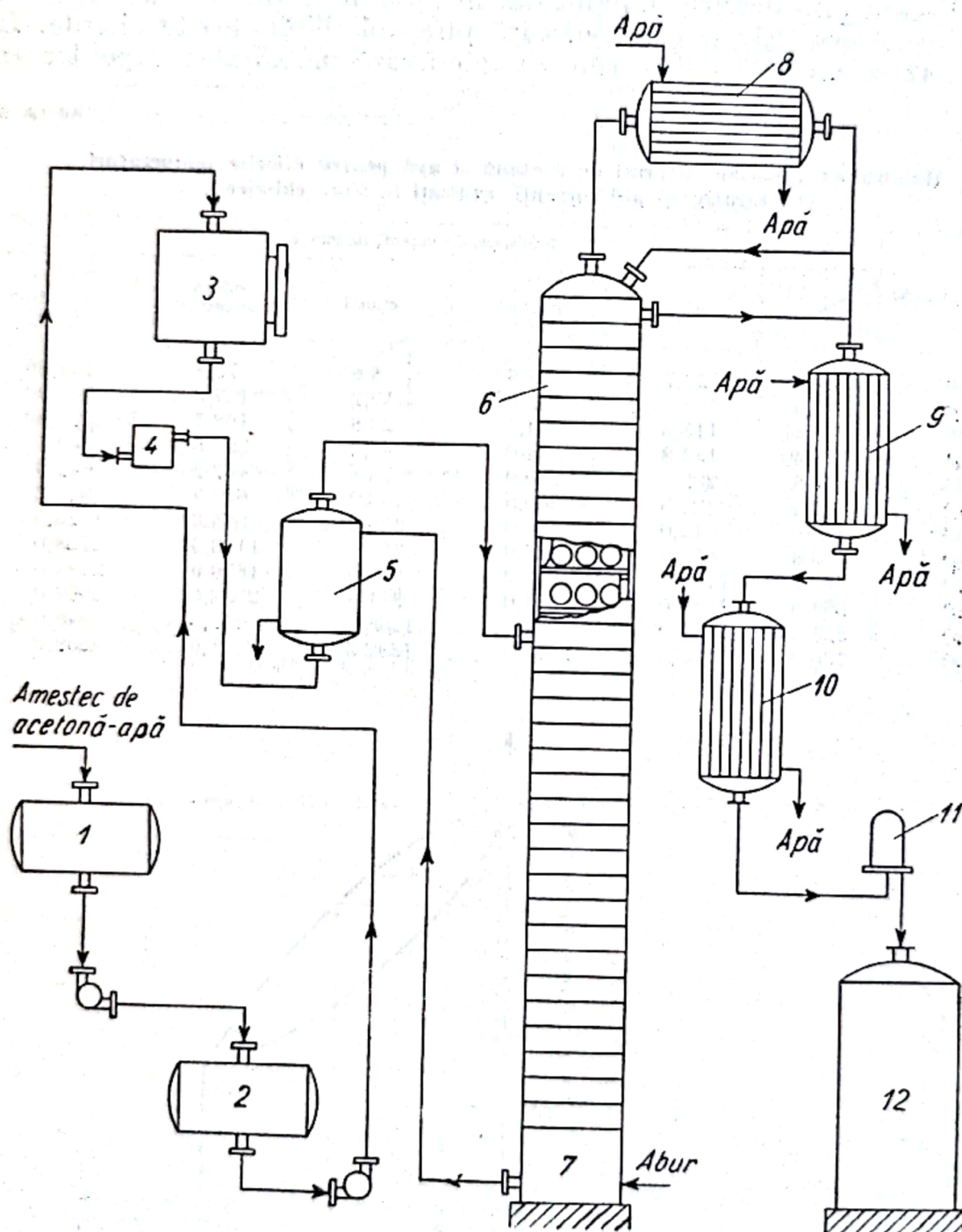


Fig. 89. Schema procesului tehnologic de regenerare a acetonei:

1 - rezervor colector; 2 - rezervor de primire; 3 - rezervor de presiune; 4 - rezervor de reglare; 5 - pre-încălzitor; 6 - coloană de rectificare; 7 - partea conică a colanței; 8 - deflegmator; 9 - condensator; 10 - răcitor; 11 - vizor; 12 - rezervor pentru produs finit.

indică dependența dintre temperatura de fierbere și compoziția amestecului lichid, iar cea superioară caracterizează compoziția vaporilor.

Schema procesului tehnologic de regenerare a acetonei este reprezentată în figura 89.

10. STABILITATEA FIBREI CLORIN LA LUMINĂ

Stabilitatea relativ mică la lumină a polimerilor obținuți din clorură de vinil exercită o influență negativă asupra valorii de purtare a produselor obținute din fibre clorin.

În figura 90, *a* și *b* se reprezintă dependența proprietăților fizico-mecanice a diferitelor fibre chimice de acțiunea pe care o are lumina și timpul asupra lor.

În procesul de îmbătrânire la lumină, elasticitatea fibrelor se reduce mult mai mult decât rezistența. De exemplu, numărul de duble îndoituri suportate de fibra clorin după 100 de zile de tratament s-a micșorat mai mult decât de 10 ori, fibra devenind fragilă și improprie pentru exploatare.

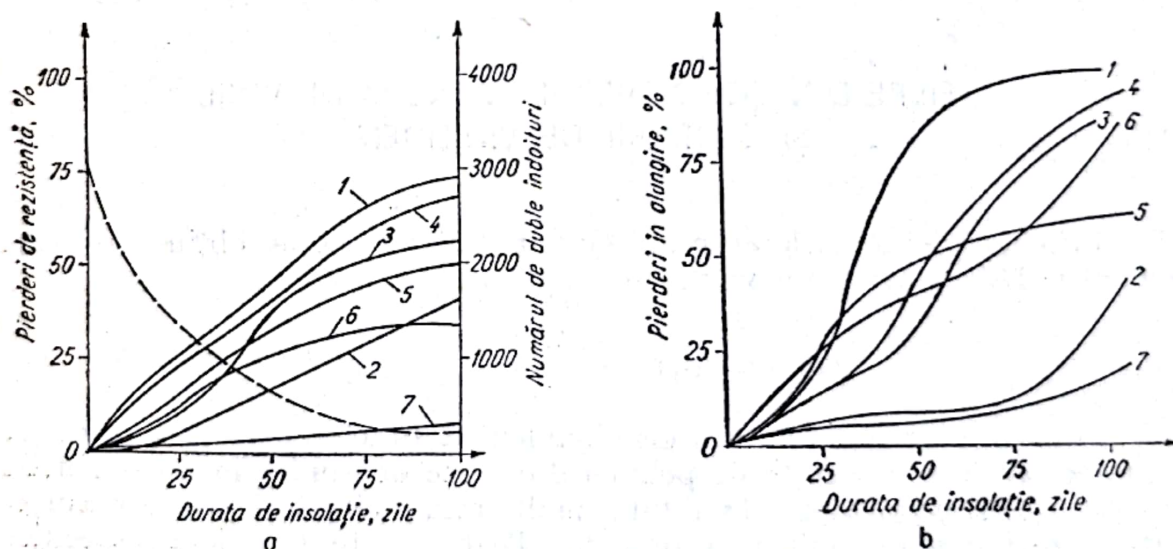


Fig. 90. Schimbarea însușirilor fizico-mecanice ale fibrelor chimice în procesul de îmbătrânire la lumină:

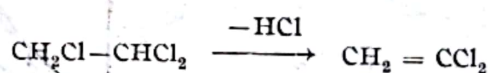
a — rezistența și numărul de duble îndoituri; *b* — alungirea; 1 — clorin normal; 2 — clorin laminat de 4 ori; 3 — mătase acetat lucioasă; 4 — mătase acetat mată; 5 — relon; 6 — saniv normal; 7 — saniv laminat de 4 ori; — — — număr de duble îndoituri la clorin.

FIBRE DIN COPOLIMERII CLORURII DE VINIL CU ALȚI MONOMERI

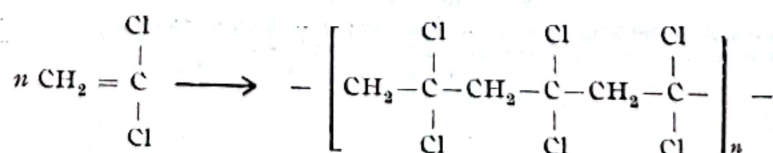
Un mare număr de copolimeri vinilici și acrilici sînt materii textile interesante, fie datorită solubilității lor, ce permite filarea uscată sau umedă, fie datorită punctului de topire scăzut, ce dă posibilitatea să se fileze din topitură fără riscul alterării, fie încă datorită proprietăților tinctoriale.

FIBRE DIN COPOLIMERUL CLORURII DE VINIL ȘI CLORURII DE VINILIDEN

Prin încălzirea triclorethanului cu var, la 70–80°C se obține, în urma separării HCl, clorura de viniliden :



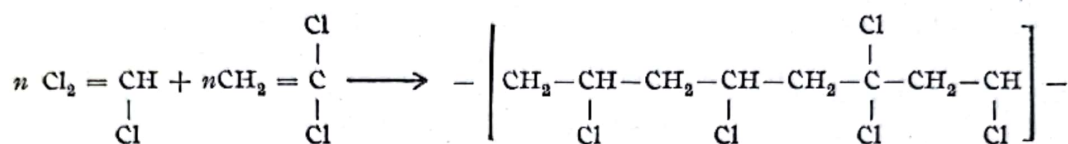
Prin polymerizarea clorurii de viniliden (1,1-dicloretena) se obține un polimer care se deosebește de polymerul clorurii de vinil printr-o mai mare inerție chimică, printr-o solubilitate mult mai limitată și printr-o temperatură de înmuiere mult mai ridicată. Toate aceste proprietăți specifice se datorează simetriei acestei catene macromoleculare :



Datorită insolubilității, precum și faptului că acest polimer carbocatenar are punctul de topire și de înmuiere peste punctul de descompunere, policlorigenul de viniliden nu poate fi filat prin nici una din metodele cunoscute și nu poate fi utilizată ca materie primă pentru fibre sintetice. De aceea, pentru a se putea obține polimeri care să se poată fila sau prelucra ca

materiale plastice, clorura de viniliden se copolimerizează cu cantități mai mici de alți monomeri, pentru a nu diminua aportul calitativ al structurii policlorurii vinilidenice.

Prin copolimerizarea clorurii de viniliden cu clorura de vinil:



se obține un material care conferă fibrelor fabricate (*saran, sovden*), în primul rând, o temperatură de înmuiere mai ridicată cu circa 20°C față de clorura de polivinil ca atare. Datorită structurii simetrice a moleculei clorurii de viniliden, în catena macromoleculară se formează, prin orientare, cristalite și legături de hidrogen mai numeroase. Prin aceasta, clorura de viniliden constituie o componentă care contribuie la ridicarea temperaturii de înmuiere, mărirea rezistenței mecanice și a stabilității la agenți chimici și solvenți. Polimerul simplu al clorurii de viniliden are o temperatură de înmuiere de 185–200°C și un interval mic de temperatură de trecere de la starea solidă la cea plastică, ceea ce este de astfel caracteristic polimerilor cu structură simetrică, puternic cristalizați. Acest fapt constituie o dificultate la prelucrare. În practică se folosesc copolimeri ai clorurii de viniliden, în special cu clorura de vinil (5–30%), care au un interval plastic mai extins și chiar o fluiditate mărită. Prin copolimerizarea în anumite limite, temperatura de înmuiere nu scade prea mult, menținându-se între 120 și 140°C, respectiv cu circa 50–60°C mai sus decât a policlorurii de vinil [74, 75].

Atît clorura de vinil cît și clorura de viniliden se obțin plecînd de la aceeași bază de materii prime, etena. Clorura de viniliden se caracterizează printr-o termostabilitate superioară comparativ cu aceasta clorura de vinil. Proporția celor doi monomeri, pentru obținerea copolimerului apt pentru fibre sintetice, este de 60–40% clorură de viniliden față de 40–60% clorură de vinil. Fibrele obținute au diferite denumiri comerciale, care se pot urmări în tabela 43.

TABELA 43

Diferite denumiri comerciale ale fibrelor din copolimeri ai clorurii de viniliden cu clorura de vinil

Germania	Veston
Belgia	Pe Ce — 120
Canada	Vyniliden-clorid
U.S.A.	Velon
	Saran
	Permalon
	Lustrus
	Orienied
	National-Saran
Anglia	Bexan

Prin extruderea masei termoplastice, înmuiate, prin orificiile filierei, sub presiune ridicată, se pot obține monofilamente.

Monofilamentul ieșit din filieră intră într-o baie de saramură răcită, pentru a încetini orientarea macromoleculelor, și apoi este întins cu 300–400%.

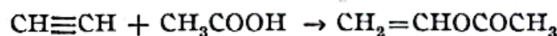
La realizarea procesului de întindere trebuie să se țină seama de o serie de caracteristici ale structurii acestui polimer, care se cristalizează ușor. Trecerea prin saramură (-10°C) la ieșirea din filieră face ca monofilamentul să-și păstreze starea amorfă, nestabilă, putând suferi astfel întinderi de 300–400%, care duc la creșterea rezistenței la rupere și a elasticității fibrelor rezultate.

Fibrele saran se caracterizează printr-o termostabilitate relativ mare, higroscopicitate foarte redusă (0,1% la $\varphi = 65\%$) și printr-o stabilitate ridicată față de acțiunea diferiților agenți chimici [76].

Obținerea numai de monofilamente limitează posibilitatea de valorificare a fibrelor obținute din acest copolimer, numai la producerea de țesături decorative și de tapițerie.

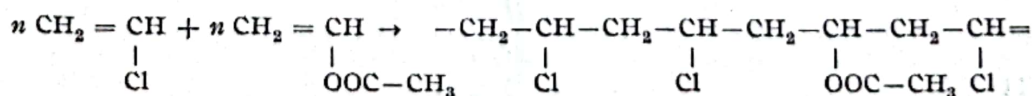
FIBRE DIN COPOLIMERII CLORURII DE VINIL ȘI AI ACETATULUI DE VINIL

Acetatul de vinil folosit la copolimerizarea cu clorura de vinil se obține prin reacția acetilenei cu acidul acetic:



Poliacetatul de vinil prezintă o sensibilitate prea mare la apă pentru a fi utilizat ca fibră textilă. Cu toate că s-a fabricat totuși o fibră din poliacetat de vinil în Statele Unite (*avisco*, *vinyon*), monomerul acetat de vinil este utilizat mai frecvent la copolimerizare cu clorură de vinil. Copolimerul conținând 85% clorură și 15% acetat de vinil [77] are bune proprietăți textile, apropiindu-se de aceea a policlorurii de vinil, și o solubilitate în acetonă care permite să se fileze prin procedeul uscat. O întindere la rece cu 100% ameliorează proprietățile mecanice (*vinyon NN*). Această fibră fabricată în Statele Unite are o rezistență mecanică de ordinul lui 40 kg/mm²; ea este puțin sensibilă la apă și rezistă bine la acizii minerali, alcalii, hidrocarburi și alcool. Fibra se umflă și se dizolvă în acetonă, eteri, solvenți clorurați. Ea suferă sub acțiunea căldurii o contractare ca și policlorura de vinil. Vinyon NN se întrebuințează ca țesături filtrante rezistente la agenți chimici, fire, izolatoare electrice etc.

Prin copolimerizarea clorurii de vinil cu acetatul de vinil se obțin copolimeri solubili în special în acetonă, a căror solubilitate crește cu conținutul grupelor acetat introduse, după schema:



prin care se realizează o modificare a policlorurii de vinil pentru a face polimerul mai accesibil la filare. Raportul de copolimerizare trebuie să fie astfel ales încât să se introducă numai un minimum de grupe acetat în macromoleculă, pentru că dacă acesta constituie o componentă care mărește solubilitatea polimerului, ele constituie în același timp o componentă care determină scăderea rezistenței chimice, fiind ușor hidrolizabile la atacul acizilor și bazelor.

Greutatea moleculară a copolimerului utilizat la filare este de 15 000—20 000, iar conținutul în clor, care este o măsură a raportului de copolimerizare, este de aproximativ 50%.

Fibra vinyon NN se obține din copolimerul format din 85% clorură de vinil și 15% acetat de vinil. Copolimerizarea are loc în emulsie sau soluție, folosind drept mediu de reacție atât acetona în care se dizolvă monomerii, cât și polimerul rezultat.

Procesul tehnologic de obținere a acestui tip de fibre nu diferă de modul de obținere a altor fibre carbocatenare din soluție, de exemplu, fibra clorin, iar proprietățile sînt asemănătoare.

Se folosește mai frecvent metoda uscată de filare, la o viteză de 150—200 m/min. Se poate utiliza și metoda umedă de filare. Fibrele obținute se întind cu 200—300%, în scopul măririi rezistenței lor.

Vinyonul este rezistent la acțiunea apei și a focului. Sub influența directă a flăcării arde, la îndepărtarea acesteia se stinge imediat. Toate operațiile de prelucrare se fac cu fibre umede. Peste 95°C începe să se observe o influență a apei ce pătrunde în cantități mici în fibră.

Se utilizează această rapiditate a pătrunderii apei în fir, pentru a obține un grad de orientare cât mai perfect, datorită faptului că apa care a pătruns încălzește firul. Încălzirea cu apă ne interesează, fiindcă putem obține temperaturi mari, fără ca fibra să sufere o contractare. Colorarea se face cu coloranții folosiți pentru mătasea acetat, la temperatura de 95—100°C.

Temperatura joacă un rol important asupra proprietăților fizice ale acestei fibre. În ceea ce privește rezistența chimică, vinyonul este foarte rezistent la săruri anorganice și la solvenți organici. Oxidanții puternici nu atacă fibra sub temperatura de 50°C, este rezistentă la lumină, mușgai și insecte.

O varietate a vinyonului este fibra „vinyon elastic”. Elasticitatea sa caracteristică se obține prin adăugarea la produsul filat a unui plastifiant particular. Această nouă fibră este deci comparabilă, din toate punctele de vedere, cu materiile plastice elastice vinilice, așa precum vechile fibre vinyon, care nu cuprindeau agent plastifiant, corespundeau rășinilor vinilice rigide. Este posibilă și obținerea de fibre elastice de vinyon a căror alungire atinge pînă la 400% din lungimea lor inițială.

Vinyonul se caracterizează prin faptul că întinzîndu-l, revine destul de încet la forma inițială. Dacă această proprietate limitează întrebuințarea sa în diverse ramuri, în unele cazuri ea constituie un avantaj, cum ar fi, de exemplu, în cazul aparatelor ortopedice pe bază de vinyon elastic.

Pentru albirea, colorarea și degresarea acestor fibre se utilizează, de obicei, produse pe bază de alcool sulfonat.

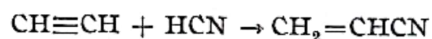
Limitele temperaturii între care acest fir își păstrează proprietățile elastice sînt în jurul a 60—75°C. Sub această temperatură, ele pierd calitățile lor elastice, deasupra acestor limite, din contra, tind spre o deformare permanentă, cînd sînt trase.

Pe baza datelor arătate se poate trage concluzia că fabricarea fibrelor din copolimerul clorurii de vinil și a acetatului de vinil nu are perspective și este foarte puțin probabilă dezvoltarea ei în viitor.

Dezavantajele caracteristice fibrelor vinyon nu se mai manifestă la fibrele obținute dintr-un alt tip de copolimer, și anume produsul de copolimerizare a clorurii de vinil și a nitrilului acrilic.

FIBRELE DIN COPOLIMERUL CLORURII DE VINIL CU ACRILONITRILUL

Acrilonitrilul se obține prin reacția acetilenei cu acidul cianhidric:



Obținerea copolimerului clorurii de vinil și al acrilonitrilului se face prin polymerizare în emulsie la 30—60°C. Deoarece vitezele de polymerizare a clorurii de vinil și a acrilonitrilului sînt diferite, pentru obținerea copolimerului de compoziția necesară, procesul de polymerizare se realizează în condiții speciale. La început se adaugă clorurii de vinil o cantitate redusă de acrilonitril, iar apoi, după anumite intervale de timp, se adaugă treptat, în cantități mici, restul de nitril.

Copolimerul folosit la fabricarea fibrelor sintetice conține 40—80% clorură de vinil și 60—20% nitril acrilic.

Variatatea comercială *dynelul* este copolimerul a 60% clorură de vinil și 40% acrilonitril.

Fibra *acrylan* e constituită dintr-un amestec de doi copolimeri, unul cu 97% acrilonitril și 3% acetat de vinil, altul cu 50% acrilonitril și 50% vinilpiridina.

Vinyon N. Cianura de vinil sau acrilonitrilul nu prezintă aceleași inconveniente ca clorura și acetatul de vinil. Dacă este suficient polymerizat este infuzibil și insolubil în solvenți organici.

Vinyonul N se obține prin copolimerizarea clorurii de vinil cu cianura de vinil. Copolimerizarea se efectuează în emulsie apoasă în prezența persulfatului de potasiu [$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$] drept catalizator și a unui agent emulsifiant.

Temperatura cea mai favorabilă este 40°C. Operația durează 50 de ore. Acrilonitrilul se polymerizează mai repede decît clorura de vinil [19, 78]. De aceea se introduce puțin cîte puțin pentru a menține concentrațiile monomerului în raportul

$$\frac{\text{clorură de vinil}}{\text{acrilonitril}} = 9.$$

În aceste condiții se obține un copolimer care conține cantități egale din cei doi monomeri. Pentru filare, copolimerul este solvit în acetonă, iar coagularea se face într-o baie de 3% acetonă.

Procesul tehnologic de obținere a acestor fibre prezintă următoarele particularități:

Întinderea fibrelor de 10–30 ori, care se realizează la temperatură ridicată, în două trepte:

1) O primă întindere cu 100% are loc la temperatura normală, aceasta conducând la creșterea lungimii de rupere a fibrei de la 6–7 până la 9–11 km, creșterea temperaturii de înmuiere a lor de la 93 la 127°C și scăderea solubilității în acetonă de la 90 la 95%, pentru fibrele neîntinse, până la 10–15% pentru cele întinse.

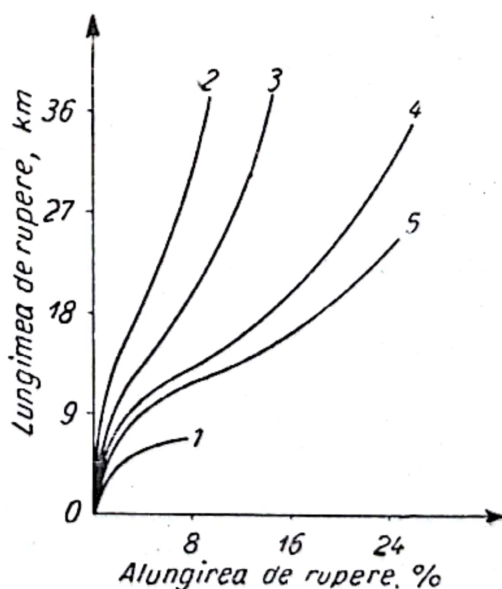
Explicația acestor modificări ale fibrei prin formarea unui număr suplimentar de legături de hidrogen între macromolecule pare probabilă.

2) Întinderea suplimentară a fibrelor cu 1 000–2 000%, la temperatura de 115–170°C, în aer sau atmosferă de vapori, care are drept rezultat o creștere a lungimii de rupere a fibrelor până la 36–40 km, concomitent cu o scădere a alungirii lor până la 4–8%. Pentru remedierea acestui ultim fapt se supune fibra la o prelucrare termică.

Prelucrarea termică a fibrelor întinse, la 110–150°C, timp de 2–6 ore, care provoacă o creștere importantă a alungirii, alături de o oarecare sporire a rezistenței fibrei (fig. 91).

Fig. 91. Influența întinderii și a condițiilor de încălzire a fibrei asupra însușirilor ei:

1 – fibra neîntinsă; 2 – aceeași fibră întinsă cu 1 300%, fără prelucrare termică; 3 – aceeași fibră ca la 2, tratată suplimentar 3 ore, în condiții în care nu se produce contractarea; 4 – aceeași fibră ca la 2, încălzită 6 ore la 110°, în condiții în care se produce contractarea; 5 – aceeași fibră ca la 2, se încălzește 3 ore la 135°, în condiții în care se produce contractarea.



Creșterea importantă a alungirii fibrelor după încălzire se explică prin relaxarea macromoleculelor din fibre, în condițiile de lucru date.

Creșterea rezistenței este rezultatul uniformității orientării macromoleculelor, care conduce la o repartizare uniformă a sarcinii de rupere între diferitele macromolecule.

Datorită prelucrării ulterioare a fibrei, este necesar ca la formare să se obțină fibre cu numărul elementar 900—450, ceea ce necesită micșorarea vitezei de filare după metoda uscată, la 100—120 m/min.

Fibrele obținute prin copolimerizarea clorurii de vinil cu acrilonitrilul posedă caracteristici net superioare majorității fibrelor carbocatenare. Astfel:

a. Prezintă termostabilitate mult mai ridicată, în special după întindere și prelucrare termică ulterioară, ceea ce dă posibilitatea de a fi tratate și vopsite în apă fierbinte.

b. Stabilitatea la lumină este superioară majorității fibrelor sintetice, depășind chiar pe aceea a fibrelor celulozice naturale și artificiale.

c. Rezistență superioară la rupere, 18—27 km lungime de rupere și 18—22% alungire.

Stabilitatea față de agenții chimici este aproximativ la fel de ridicată ca și la celelalte fibre carbocatenare.

Capitolul V

FIBRE DIN POLIMERUL ACRILONITRILULUI

Producția mondială a firelor și fibrelor sintetice a ajuns în anul 1960 la aproape 600000 t. Din această cantitate, producția de fibre din poliacrilonitril reprezintă circa 120—130 t, producție care se realizează în U.R.S.S., Republica Socialistă România, Anglia, Franța, Italia, Australia etc.

Odată cu obținerea (în decembrie 1948 pentru prima dată), unei fibre sintetice 100% poliacrilonitrilice se conturează o nouă etapă în evoluția fabricării fibrelor de polimerizare.

Există două mari categorii de fibre poliacrilonitrilice, și anume:

I. 100% poliacrilonitril; II. 85 % poliacrilonitril și 15% alți monomeri.

POLIMERIZAREA ACRILONITRILULUI

În comparație cu alți compuși vinilici, acrilonitrilul se caracterizează printr-o polaritate mare. Astfel, în timp ce momentul de dipol al propenei este de 0,35 D, al clorurii de viniliden este de 1,44 D, al acrilonitrilului este de 3,88 D. Acest fapt condiționează capacitatea sa mare de polimerizare.

Acrilonitrilul se polimerizează cu o deosebită ușurință sub acțiunea radiațiilor γ , a razelor X, a luminii UV, a electronilor cu energie mare și a ultrasunetelor. S-a propus de asemenea utilizarea părții vizibile a spectrului luminii pentru polimerizarea în prezența unei cantități mici de fluoresceină sau a unui derivat halogenat al acesteia.

Condițiile optime de desfășurare a procesului de polimerizare a acrilonitrilului se realizează prin utilizarea diferiților inițiatori, peroxizi anorganici și organici, precum și substanțe care se descompun cu ușurință în radicali liberi. Se utilizează și sisteme oxidoreducătoare, ca, de exemplu, amestec de persulfat de potasiu și sulfat acid de sodiu în mediu acid. În practica industrială se utilizează în special polimerizarea prin inițiere a acrilonitrilului care are un caracter radicalic [14].

METODE DE POLIMERIZARE

Există următoarele metode de polimerizare ale acrilonitrilului sau de copolimerizare a acestuia cu diferiți compuși vinilici:

- 1) Polimerizarea în bloc.
- 2) Polimerizarea în emulsie sau suspensie.
- 3) Polimerizarea monomerului dizolvat în apă.
- 4) Polimerizarea în soluție, cu formarea soluțiilor concentrate de polimer (metoda lacului). Aplicație și-a găsit copolimerizarea acrilonitrilului cu diferiți monomeri. O particularitate a polimerilor obținuți prin polimerizarea în bloc a acrilonitrilului este insolubilitatea în monomer, ceea ce face ca produsul de polimerizare să se depună. Polimerizarea în emulsie și cea în suspensie au căpătat cea mai mare utilizare industrială, deoarece prin conducerea procesului în mediu apos se obțin polimeri cu anumită greutate moleculară.

S-a propus polimerizarea acrilonitrilului în prezența sistemului redox persulfat-metabisulfat, la adăugarea de H_2SO_4 , în mediu de azot.

Drept promotor se introduce în amestecul de reacție $(NH_4)_2SO_4$ și săruri de Fe^{2+} . Aciditatea se menține prin adăugarea continuă de H_2SO_4 . În funcție de condiții, polimerizarea durează între 20 min până la 10 ore. După condițiile de lucru se obțin greutăți moleculare de 77 500–174 000.

Pentru obținerea polimerului cu $M = 100\ 000$ se recomandă să se introducă în amestecul de reacție 1,5% persulfat de potasiu și 0,5% metabisulfat de potasiu față de greutatea monomerului și 0,047% sare Fe^{2+} calculat în $[Fe(NH_4)(SO_4)_2]$, iar pH-ul mediului se menține 2,5–3,0. Ridicarea temperaturii de polimerizare de la 20 la 35° nu modifică practic greutatea moleculară. Randamentul e satisfăcător.

Un interes deosebit îl prezintă metoda „lacului” — caz în care polimerizarea are loc în solvent, ce solvă atât monomerul cât și polimerul. Dacă se reușește să se obțină soluții concentrate în polimer cu o greutate moleculară suficient de mare, atunci după filtrare și dezaerare soluția se poate folosi la formarea fibrelor. Prin aceasta, tehnologia obținerii fibrelor se simplifică simțitor — eliminându-se o serie de operații, ca: precipitarea, spălarea, uscarea și dezaerarea polimerului.

A. Hunyar și V. Gröbe [79, 80, 81] au reușit să obțină o serie de soluții de poli-acrilonitril prin inițierea polimerizării cu U.V. în sistemul $ZnCl_2$ —CaO—apă, catalizator $FeCl_3$ [82]. Rezultate optime s-au obținut cu UV de $\lambda = 334\ m\mu$. În aceste condiții, $FeCl_3$ trece aproape complet în $FeCl_2$; prin varierea cantității de $FeCl_3$ se poate regla greutatea moleculară. Autorii au propus rețeta: la 1 800 g soluție formată din 35 g $ZnCl_2$, 20 g $CaCl_2$ și 45 g apă s-a adăugat 200g poli-acrilonitril, 90 ml HCl concentrat și 4,4 g $FeCl_3$, 6 H_2O . Pentru a împiedica formarea de catene ramificate sau structuri reticulare, în cursul polimerizării, la amestec s-au adăugat regulatori de reacție — esteri ai acidului tioglicolic. Temperatura inițială de polimerizare a fost 50°. Iradierea s-a făcut timp de 1 oră și 50 min, cu o lampă de cuarț $P R K_2$. Conversia este de 70%.

Soluția obținută are o vîscozitate de circa 20 poise și se filează în apă la 10°. Totuși, calitatea fibrelor s-a dovedit inferioară. S-a propus de asemenea să se facă polimerizarea acrilonitrilului în sisteme redox, în soluții de 5% rodonați. Pentru reglarea polimerizării uneori se adaugă 0,5–1,5% (față de monomer) acid itaconic. În soluții de rodonați se formează poli-acrilonitrilul capabil de dizolvare. De obicei, polimerizarea în soluție se conduce continuu, ceea ce permite obținerea unor soluții de filare uniforme. S-a studiat polimerizarea acrilonitrilului în soluția nitrilului acidului izobutiric la 60°, cu inițiator peroxid de benzoil.

Studiul cineticii polimerizării acrilonitrilului în dimetilformamidă și carbonat de etilenă la 50 și 60° [83, 84], cu utilizarea drept inițiator a dinitrilului acidului azoizobutiric și a acidului azodiciclohexan, a arătat că în aceste condiții se formează în special produse micromoleculare. În prezența oxigenului, polimerizarea la 45–50°C nu are loc. Formarea produselor micromoleculare în acești solvenți este legată, evident, de activitatea scăzută a radicalilor și fenomenului de transfer de lanț. Lucrările lui Bamford, Jenkins și Johnstone au dovedit că, în cursul polimerizării acrilonitrilului în dimetilformamidă la 40 și 60°, folosind ca inițiator dinitrilul acidului azoizobutiric și în prezența FeCl_3 , în reacția de întrerupere joacă un rol important procesul de recombinație a radicalilor. La concluzii analoge a ajuns și Ulbricht, care a cercetat polimerizarea prin metoda „lacului”, a acrilonitrilului în dimetilformamidă, dimetilacetamidă, dimetilsulfoxid și butirolactamă. Totuși, pînă astăzi nu s-a reușit să se aleagă astfel de condiții de polimerizare a acrilonitrilului prin „metoda lacului” în solvenți organici, care să permită obținerea produselor cu o greutate moleculară satisfăcătoare.

După încetarea procesului de polimerizare, poli-acrilonitrilul se separă din faza apoasă prin filtrare sau centrifugare. Urmează spălarea îngrijită cu o apă ce nu trebuie să conțină mai mult de 110 mg/l ioni de clor (calculat în NaCl) și mai mult de 130 mg/l ioni sulfat (calculat în Na_2SO_4). Obişnuit, procesul de polimerizare este condus numai pînă la o conversie de 70–80% monomer, pentru că în caz contrar la conversii mai mari apare pericolul obținerii unui produs prea polidispers, precum și posibilitatea transferului de lanț la macromoleculele de polimer, ceea ce conduce la formarea moleculelor ramificate.

În acest caz este necesară regenerarea din filtrat (după îndepărtarea precipitatului) și din apele de spălare a monomerului netransformat. Acrilonitrilul se regenerează prin distilarea sa cu vapori de apă sau sub vacuum. Monomerul regenerat este reintrodus în circuit.

Polimerul după spălare este uscat cu îngrijire, în așa fel încît conținutul în umiditate să nu treacă de 0,5%. Procesul de uscare are loc la 70–80°C, în uscătoare celulare, timp de 36–50 de ore. Temperatura de uscare are influență asupra solubilității poli-acrilonitrilului. Astfel, după o uscare la 70–80°C, el se solvă la 20°C în dimetilformamidă. Dacă însă preparatul de poli-acrilonitril, solvit în dimetilformamidă, la temperatura camerei, este separat din soluție și apoi este încălzit la 110–120°C, solubilitatea lui scade simțitor, temperatura minimă la care se solvă complet ridicîndu-se la 50°C. În același timp se mărește de 3–4 ori timpul necesar solvirii.

Aceasta se explică prin creșterea interacțiunii intermoleculare între grupele nitrilice ale unui lanț și atomii de H ai altuia. Astfel, pentru obținerea unor soluții de polimer bune pentru filare, este necesară uscarea la temperatură cât mai scăzută a poliacrilonitrilului sub vacuum. Poliacrilonitrilul uscat este măcinat într-o moară cu bile sau cu discuri, după care este împachetat. Pentru a ușura procesul de solvare, este necesar ca mărimea particulelor de polimer să fie minimă (nu mai mare de 0,5–1,0 mm) [85].

OBȚINEREA COPOLIMERILOR

Este știut că preparatele obținute din poliacrilonitril în condiții obișnuite se caracterizează prin fragilitate și prin slabă capacitate tinctorială. Proprietățile sale se pot îmbunătăți simțitor prin copolimerizarea acrilonitrilului cu alți monomeri (acetat de vinil, vinil piridină ș.a.m.d.).

Utilizând diferite combinații de monomeri, se pot obține copolimeri cu complexe de proprietăți dorite. B.N. Rutovski a cercetat dependența proprietăților polimerului de natura monomerilor pe care îi conține. El a arătat că proprietățile copolimerilor sînt diferite de simpla sumă a proprietăților amestecului mecanic de polimeri, obținuți din fiecare din monomeri separat. Schimbarea proprietăților, legată de introducerea fiecărui monomer în macromoleculă, nu este proporțională cu cantitatea acestuia [86].

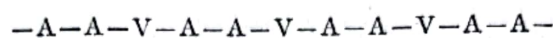
Actualmente se cunosc mai mult de 400 de tipuri de copolimeri ai acrilonitrilului cu diferiți monomeri, din care circa 300 se întrebuintează la fabricarea fibrelor. Copolimerul care conține 40% clorură de vinil și 60% acrilonitril se poate solvi în acetonă. Preparatele din copolimerul obținut prin copolimerizarea acrilonitrilului cu 4–5% vinil piridină poate fi vopsit cu coloranți acizi. Prin copolimerizare pot fi obținute o serie de produse, de la cele hidrofile, care se umflă puternic în apă, și pînă la polimeri complet insolubili. E interesant de amintit că solubilitatea copolimerilor acrilonitrilului care conțin o cantitate mică din alt component (5–10% din greutatea copolimerului) nu scade după încălzirea acestuia, probabil datorită unei mai mici probabilități de formare a legăturilor de hidrogen. Adesea, pentru îmbunătățirea complexului de proprietăți ale polimerului, se copolimerizează acrilonitrilul cu doi sau mai mulți monomeri.

După cantitatea de acrilonitril din copolimer, toți copolimerii acrilonitrilici se pot împărți în două mari categorii:

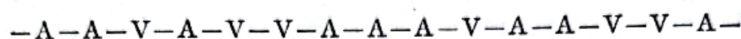
- *copolimeri ce conțin mai mult de 85% acrilonitril;*
- *copolimeri ce conțin mai puțin de 85% acrilonitril.*

Pe calea polimerizării la un loc a acrilonitrilului cu alți monomeri, se obțin copolimeri liniari filabili. Lanțul macromolecular al copolimerilor liniari poate fi de trei tipuri:

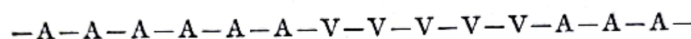
- 1) o succesiune regulată a monomerilor eterogeni în lanț:



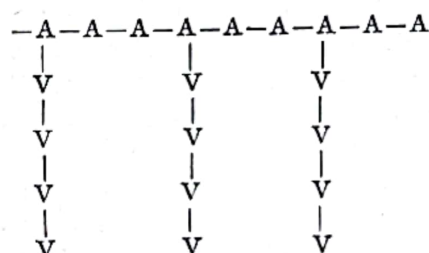
- 2) o repartitie întâmplătoare, haotică a monomerilor în lanț:



- 3) lanțul polimer este constituit din „blocuri” mari, fiecare din aceștia conținând numai un tip de monomer:



În condiții determinate de copolimerizare se obțin copolimeri filabili (adesea denumiți copolimeri grefați), la care lanțul de bază al polimerului constă dintr-un singur tip de monomer, iar ramificațiile laterale — din altul. Schematic, copolimerul de acest tip poate fi reprezentat astfel:



În majoritatea cazurilor, catenele monomere se repartizează în lanțul copolimerului liniar mai mult sau mai puțin întâmplător. În legătură cu aceasta, natura fizico-chimică a polimerului se complică. El se deosebește nu numai prin polidispersitate, ci și prin aceea că fracțiunile separate de polimer nu au o compoziție chimică uniformă. Totuși, prin conducerea copolimerizării în condiții determinate se poate obține un copolimer cu o aranjare regulată a verigilor monomere în lungul lanțului [87].

Prin copolimerizare se poate schimba în limite largi regularitatea structurii și astfel se poate influența asupra proprietăților produsului obținut. Ca rezultat al introducerii în lanțul macromolecular a diferitelor catene monomere, regularitatea structurii lanțului este deranjată. Dacă prin aceasta se micșorează în același timp interacțiunea intermoleculară (de exemplu, prin introducerea a 8—10% acetat de vinil), atunci solubilitatea polimerului și elasticitatea sa se măresc, dar prin aceasta temperatura sa de înmuiere scade. Prin copolimerizarea acrilonitrilului cu substanțe care cresc forțele intermoleculare [de exemplu, cu acrilamida], fragilitatea preparatelor crește simțitor. Elasticitatea polimerului depinde de asemenea de densitatea de împachetare a macromoleculelor. După cum s-a arătat [88], densitatea maximă a împachetării lanțurilor macromoleculare adesea corespunde cu cea mai mare duritate și fragilitate a copolimerilor obținuți.

La conducerea procesului de polimerizare trebuie dată atenție următoarelor fapte:

a. Fiecare monomer care intră în reacția de copolimerizare reacționează cu o viteză diferită, și ca urmare, compoziția polimerului poate să nu corespundă aceleia a amestecului de monomeri introduși.

b. În reacția de copolimerizare pot intra acei monomeri care izolați, în aceleași condiții, nu polimerizează de obicei. Astfel, esterii acidului maleic nu polimerizează, în același timp ei formează ușor copolimeri cu acrilonitrilul.

Toți copolimerii acrilonitrilici care sînt destinați fabricării de fibre se obțin prin metoda obișnuită de sinteză, prin polimerizare în emulsie și polimerizarea în soluție.

Ca exemplu poate fi dată metoda sintezei copolimerului acrilonitril cu metacrilatul de metil. Polimerizarea are loc în emulsie la un raport monomer: apă = 1:3. Emulsia de monomer s-a obținut prin adăugarea a 3% mersolat de sodiu. Drept inițiator s-a folosit 0,3% persulfat de potasiu (raportat la greutatea monomerilor). Pentru a împiedica formarea catenelor laterale se introduce în amestecul de reacție 0,25% timol. Reacția a avut loc la 50°C, timp de 2,5 h. Amestecul inițial de monomeri era compus din 96% acrilonitril și 10% metacrilat de metil; în copolimer erau 82,6% acrilonitril și 17,4% metacrilat de metil. Prelucrarea ulterioară a copolimerului (spălare, uscarea, măcinare) s-a făcut ca și cînd polimerul ar fi provenit numai din acrilonitril. Există două procedee de copolimerizare. În primul caz, amestecul de monomeri este luat deodată în raportul cerut. În al doilea caz, componentul al doilea este introdus treptat în mediul de reacție și se obține un produs mai uniform (fig. 92).

Proprietățile bloccopolimerilor se diferențiază net de proprietățile copolimerilor obișnuiți cu compoziție identică. În figura 92 sînt date temperaturile de înmuiere ale copolimerilor obișnuiți și ale bloccopolimerilor acrilonitrilului și acrilamidei de diferite compoziții. După proprietățile fizice bloccopolimerii se apropie de amestecul de polimeri, dar calitativ se deosebesc. Diferența calitativă dintre bloccopolimeri și amestecul de polimeri constă în aceea că ei prezintă un nou compus chimic; amestecul polimerilor poate fi separat, printr-o fracționare îngrijită, în componenți chimici individuali. Un mare interes prezintă copolimerii grefați. Prin această metodă se pot obține polimeri deosebiți, spre exemplu copolimerii din polialcoolvinilic cu acrilonitril și chiar polietilen cu acrilonitril.

Încălzind latexul de poliacrilonitril cu acetat de vinil în prezența persulfatului de potasiu la 60°C, timp de 16 ore, se obține un compus în care la lanțul poliacrilonitrilic sînt grefate ramuri de acetat de vinil.

Hunyar și Reithert [81] au sintetizat polimeri grefați de poliacrilonitril cu acetat de vinil și acid acrilic și au comparat proprietățile fibrelor filate din acești polimeri cu cele ale fibrelor obținute din copolimeri obișnuiți din aceeași compoziție, dar sintetizați prin metodele uzuale.

Prezența catenelor laterale lungi în macromolecula copolimerului grefat nu condiționează scăderea proprietăților fizico-mecanice ale fibrei obținute. Sapiro [89] a obținut prin metode radiochimice copolimeri ai acrilonitrilului, grefat pe polietilenă, și a studiat proprietățile lor. El a

stabilit că la temperatura camerei nu are loc o umflare vizibilă a produsului în dimetilformamidă, la 110°C, însă copolimerul grefat se umflă foarte intens. Copolimerii grefați se solvă ceva mai greu decât copolimerii obișnuiți, de aceeași compoziție, iar soluțiile lor se gelatinizează repede.

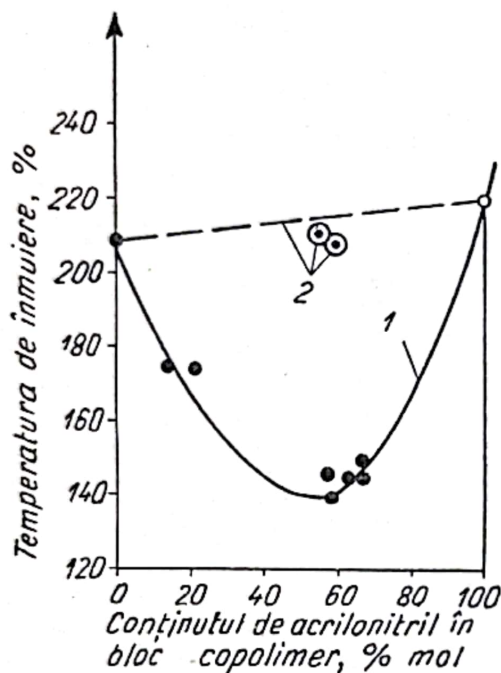


Fig. 92. Influența compoziției chimice a copolimerului acrilonitrilic cu acrilamida asupra temperaturii de înmuiere: 1 — copolimer obișnuit; 2 — copolimer bloc.

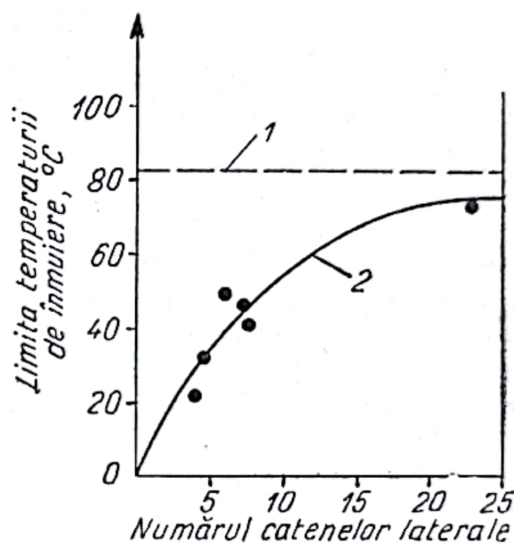
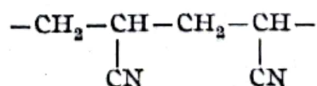


Fig. 93. Influența numărului de catene laterale asupra temperaturii de înmuiere a copolimerilor din acrilonitril și acrilamidă: 1 — copolimer obișnuit; 2 — copolimer grefat.

După proprietățile fizico-chimice ale fibrei, fibrele filate din copolimeri grefați, practic, sînt identice cu cele din copolimerii obișnuiți, dar ele precipită ceva mai ușor în apă fierbinte. În condiții determinate se pot obține și copolimeri total solubili. La creșterea numărului de lanțuri laterale, proprietățile fizice ale copolimerilor grefați din acrilonitril și acrilamidă se apropie de proprietățile copolimerilor obișnuiți cu aceeași compoziție, așa cum rezultă din figura 93 [90].

PROPRIETĂȚILE POLIACRILONITRILULUI

Poliacrilonitrilul se prezintă ca o pulbere albă, cu greutate de umplere 200—250 g/l și densitate 1,14 — 1,15 g/cm³. Actualmente nu se găsesc date, obținute prin metode chimice, asupra formulei structurale a acestui polimer. Se presupune (prin analogie cu alți polimeri carbocatenari) că polimerizarea acrilonitrilului duce la formarea unui compus cu următoarea formulă structurală:



Roentgenogramele fibrei, făcute la diferite grade de întindere, se caracterizează prin prezența unor inele difuze, datorită faptului că domeniile cristaline în acest polimer sînt foarte puține sau foarte nedefinite.

Din roentgenograme s-a determinat perioada de identitate. După datele lui Baker [91], ea e egală cu 5,20 Å; după Ham [92], 5,0 Å. După roentgenogramele obținute la poliacrilonitril se poate presupune că prezența grupei —CN în poziția 1,3 a lanțului determină răsucirea lanțului macromolecular în spirală. Faptul că poliacrilonitrilul, chiar la un grad avansat de orientare a macromoleculelor, nu dă o schemă cristalografică clară se explică probabil prin următoarele fapte:

1) În mare măsură, datorită probabilității unei neregularități geometrice, determinată de orientarea grupelor nitrilice laterale care ocupă în unele porțiuni de lanț poziția arbitrară la stînga sau la dreapta, aceste porțiuni neordonate nu pot cristaliza.

2) În timpul polimerizării acrilonitrilului, verigile monomere se unesc după tipul „cap la cap” sau după tipul „cap la coadă”. Așadar, poliacrilonitrilul poate să nu aibă o structură chimică regulată. O oarecare reprezentare asupra structurii chimice a poliacrilonitrilului o dau cercetările spectrografice; rezultatele lor confirmă că monomerii se unesc mai ales după principiul „cap la coadă”. Poliacrilonitrilul posedă o bună stabilitate la temperatură. La fel ca majoritatea polimerilor carbocatenari, poliacrilonitrilul nu se topește în condiții obișnuite; la 220–230°C el se înmoaie și în același timp se descompune. Ham a stabilit teoretic că temperatura de transformare din forma sticloasă în cea elastică este de 90°C. După calculele sale, temperatura ipotetică de topire a poliacrilonitrilului ar fi de 269°C. După alte date, ea se găsește în intervalul 290–300°C.

Schimbarea proprietăților poliacrilonitrilului prin încălzire (pînă la piroliză) a fost studiată mult, pentru a se găsi condițiile în care polimerul poate să se topească fără să se descompună.

Poliacrilonitrilul este mai nestabil la acțiunea hidroxizilor decît la acțiunea acizilor. În tabela 44 sînt prezentate date asupra stabilității chimice a unor polimeri utilizați pentru obținerea de fibre.

În mare măsură, proprietățile poliacrilonitrilului și capacitatea sa de a fi prelucrat sînt determinate de compoziția moleculară a produsului. Pînă acum puține lucrări tratează această problemă. După cum se știe, greutatea moleculară a unui polimer este o mărime medie și valoarea sa depinde de metoda de determinare. Pentru a caracteriza poliacrilonitrilul în afară de greutatea moleculară este necesar să se cunoască și polimolecularitatea lui. Cercetări în acest domeniu au fost efectuate de Houtz [93] și Hunyar [94].

Houtz consideră că greutatea moleculară medie a poliacrilonitrilului utilizat la fabricarea de fibre trebuie să fie între 40000 și 80000. Utilizînd metoda preconizată de Lanzlom, Houtz a determinat polidispersitatea poliacrilonitrilului precipitînd cu *n*-hexan fracțiuni de polimer cu diferite greutăți moleculare, dintr-o soluție de 2% poliacrilonitril, în dimetilformamida la 60°C. Este cunoscut că raportul dintre greutatea moleculară medie ponderală și greutatea moleculară medie numerică poate servi la caracterizarea gradului de distribuție pe greutate moleculară. Acest raport este de obicei în limita de la 1 la 2. Dacă raportul este egal cu 1, atunci se obține o fracțiune total

TABELA 44

Stabilitatea chimică a unor polimeri pentru fibre:
 ++ = stabilitate mare, + = stabil, - = instabil.

Reactivul	Concentrația %	Temperatura °C	Poliacrilonitril	Policlorură de vinil	Capron Relon
Acid azotic	fumans	20	-	++	-
	40	20	-	++	-
	35	50	-	++	-
	10	90	+	++	-
Acid sulfuric	96	20	-	+	-
	90	20	+	++	-
Acid clorhidric	38	20	-	++	-
	38	50	-	++	-
	38	100	-	++	-
Apă regală	100	75	-	+	-
Acid fosforic	85	100	-	+	-
Hidroxid de sodiu	50	50	-	++	-
	25	100	-	++	-
Amoniac	28	20	++	++	++
	5	25	++	++	++
Hipoclorit de sodiu	5,25	50	+	++	+
	20	65	-	++	-
Clorură de zinc	50	75	-	++	++
Rodanură de calciu	50	100	-	++	++
Permanganat de K	2	100	+	++	++
	4	100	-	++	++
Acid acetic	100	65	+	++	-
	50	50	++	++	-
Acid formic	100	50	-	+	-
	25	50	+	++	-
Fenol	90	20	++	++	-
Anilină	100	20	-	-	-
Piridină	100	20	-	-	-

unifomă, dacă se apropie de 2, atunci polimerul are un domeniu mare de distribuție a moleculelor pe lungime. Așadar, raportul dintre greutatea moleculară medie ponderală și media numerică este o mărime importantă, care face posibilă compararea repartiției după greutatea moleculară a diferite etaloane a unui și aceluiași polimer.

Pentru poli-acrilonitril, acest raport este egal, de exemplu, cu 2, adică poli-acrilonitrilul este un produs polidispers. S-a studiat influența polidispersității și a greutății moleculare medii asupra condițiilor de formare și a proprietăților fibrelor obținute. Pentru creșterea polidispersității poli-acrilonitrilului s-au amestecat între ele diferite etaloane de polimer cu diferite greutăți moleculare. La o greutate a poli-acrilonitrilului mai mică de 10 000 s-a dovedit că nu se poate forma firul. Cu cât poli-acrilonitrilul este mai polidispers și cu cât conține mai multe fracțiuni cu greutate moleculară sub 10 000, cu atât proprietățile fibrei obținute sînt mai proaste și cu atât e mai mic gradul limită de întindere. S-a arătat că pentru filarea fibrelor cel mai convenabil este polimerul cu greutate în jur de 35 000. Viscositatea specifică

a soluției de 0,1% dintr-un astfel de polimer în dimetilformamidă este egală cu 0,19. Pentru determinarea greutateii moleculare a poliacrilonitrilului în soluție folosind datele viscozimetrice s-au propus unele ecuații, date în tabela 45.

TABELA 45

Relații propuse pentru determinarea greutateii moleculare a poliacrilonitrilului, folosind date viscozimetrice

Date-literatură	Date-literatură
$[\eta] = 1,75 \cdot 10^{-3} M^{0,66}$	$[\eta] = 1,66 \cdot 10^{-4} M^{0,31}$
$[\eta] = 2,5 \cdot 10^{-3} M^{0,66}$	$[\eta] = 3,92 \cdot 10^{-4} M^{0,75}$
$[\eta] = 2,43 \cdot 10^{-4} M^{0,75}$	$[\eta] = 3,46 \cdot 10^{-4} M^{0,733}$

Polidispersitatea poliacrilonitrilului, obținută prin diferite metode, a fost studiată detaliat de către Tager și alții. Acești cercetători au studiat o nouă metodă de a fracționa cu terebentină o soluție de 1—2% polimer în dimetilformamidă. S-au separat 9—11 fracțiuni, a căror greutate moleculară diferă între ele de 8—9 ori. S-a mai arătat că prin metodele obișnuite de polimerizare a poliacrilonitrilului, dispersitatea este foarte însemnată și depinde de natura chimică a inițiatorului utilizat.

PREPARAREA SOLUȚIILOR DE FILARE

Întrucât poliacrilonitrilul se descompune înainte de a se topi, nu se poate fila din topitură ca fibrele sintetice poliamidice și poliesterice. Din această cauză, poliacrilonitrilul se filează din soluție.

Este cunoscut de mult că poliacrilonitrilul este solubil în H_2SO_4 concentrat iar soluțiile obținute sînt destul de stabile. La filarea unei astfel de soluții într-o baie de coagulare cu apă, grupele CN ale polimerului se hidrolizează repede, iar fibrele obținute sînt de proastă calitate. Mai tîrziu s-a dovedit că poliacrilonitrilul este solubil în soluții concentrate de săruri, de exemplu, halogenuri, perclorați și rodanuri ale metalelor alcaline-terose și de asemenea în soluții de bromură de litiu și clorură de zinc [95].

Aproape concomitent cu descoperirea capacității de solvire a polimerului în soluțiile sărurilor anorganice s-a găsit că acest polimer se poate solvi și în soluțiile unor săruri cuaternare de amoniu (de exemplu, clorura de benzil — piridinium). În 1942, în Germania [96] și apoi în U.S.A. s-a stabilit că poliacrilonitrilul este solubil în dimetilformamidă și în alte substanțe organice polare.

Între timp s-au făcut studii referitoare la acțiunea de dizolvare a mai multor solvenți organici și anorganici asupra poliacrilonitrilului și s-au emis și diferite ipoteze pentru a explica procesul de solvire.

1. FIZICO-CHIMIA PROCESULUI DE DIZOLVARE A POLIACRILONITRILULUI

Înainte de toate a fost necesar să se stabilească cauza solubilității slabe a poliacrilonitrilului în solvenții obișnuiți. Este cunoscut faptul că, în cazul solvirii substanțelor macromoleculare în general și a poliacrilonitrilului în particular, trebuie să se ia în considerație următorii factori:

- 1) Elasticitatea — flexibilitatea macromoleculară.
- 2) Intensitatea interacțiunilor dintre macromolecule.
- 3) Intensitatea legăturilor moleculelor solventului între ele.
- 4) Intensitatea interacțiunilor moleculelor polimerului și a solventului.

Primul factor, adică variația entropiei sistemului în timpul trecerii polimerului în soluție, depinde de modificarea mobilității moleculelor solventului și a substanței de solvit în timpul obținerii soluției și este legat de distribuția reciprocă a unor nuclee din lanțul macromolecular sau a întregii molecule polimere. Ceilalți trei factori depind de interacțiunea energetică a moleculelor și sînt legați de conținutul caloric al sistemului polimer-solvent. Solubilizarea decurge spontan numai în condițiile în care procesul este însoțit de o scădere a energiei libere a sistemului. Modificările energiei libere sînt redată de relația:

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S,$$

în care:

- ΔF este variația energiei libere a sistemului;
- ΔU — variația energiei interne a sistemului în timpul solvirii;
- T — temperatura absolută a procesului;
- ΔS — variația entropiei sistemului.

Solubilitatea substanțelor nepolare (spre exemplu, cauciuc în benzen) nu este însoțită de efecte termice, adică $\Delta U = 0$, dar solubilizarea poliacrilonitrilului este un proces exotermic.

Spre exemplu, efectul termic al solubilizării poliacrilonitrilului în dimetilformamidă este destul de mare și este egal cu 640 kcal/mol. Înseamnă că trebuie să ținem seama că efectul termic la solvire nu este întotdeauna o măsură a afinității dintre polimer și solvent. Mărimile ΔU și ΔS în ecuația de mai sus pot fi pozitive sau negative, dar dacă are loc solvirea, atunci raportul dintre ele trebuie să fie de așa natură încît mărimea ΔF să devină negativă. Mărimea ΔU este legată de energia interacțiunii componentelor separați ai soluției, unul asupra celuilalt. Dacă intensitatea forțelor de acțiune intermoleculară în polimer sau în solvent este cu mult mai mare decît afinitatea lor, atunci solvirea nu are loc. În timpul solvirii trebuie să fie rupte legăturile dintre moleculele de același fel și trebuie să fie create legături noi între polimer și solvent. Astfel, ΔU este o sumă algebrică dintre căldura absorbită și căldura eliberată:

$$U = \Delta U_p - p + \Delta U_s - s - \Delta U_p - s,$$

unde :

$\Delta U_p - p$ și $\Delta U_s - s$ reprezintă variația conținutului caloric în timpul ruperii legăturilor intermoleculare pentru polimer și solvent ;
 $\Delta U_p - s$ variația conținutului caloric în timpul interacțiunii polimerului cu solventul.

Pentru aprecierea intensității interacțiunii moleculelor fiecărui component în soluție se propune să se calculeze așa-zisa „densitate a energiei de legătură” e , adică energia necesară pentru a despărți (a rupe) toate moleculele aflate într-un centimetru cub de substanță pură și pentru a învinge forțele intermoleculare. Această mărime poate fi calculată după formula :

$$e = \frac{Le - RT}{V},$$

unde :

Le este căldura latentă molară de vaporizare la temperatura T , în cal/mol ;

μ — raportul, egal $\frac{PV}{RT}$ (după date) ;

R — constanta universală a gazelor ;

V — volumul molar al componentului la temperatura T ;

T — temperatura absolută.

Pentru majoritatea substanțelor ce fierb la peste 50°C , μ poate fi considerat egal cu 1. Uneori, în locul energiei de coeziune se utilizează mărimea $\delta = \sqrt{e}$, care se caracterizează ca un „parametru de solubilitate” [97]. Hildebrand [98] a arătat că pentru polimerii și solvenții nepolari și slab polari $\Delta U = V_m (\delta_s - \delta_p)^2 V_s \times V_p$,

unde :

V_m reprezintă volumul total al soluției ;

V_s și V_p — părțile (fracțiunile) din volumul total ocupate de solvent și polimer ;

δ_s și δ_p — parametrii de solubilitate.

Analiza matematică a ecuației de mai sus arată că δ_s și δ_p nu pot diferi mult unul de altul, altfel mărimea $(\delta_s - \delta_p)^2$ va fi mare, ceea ce înseamnă că valoarea absolută a lui ΔU va fi mai mare decât $T\Delta S$ și în consecință variația energiei libere, adică ΔF , va avea o valoare pozitivă. Solvirea nu va avea loc dacă δ_s va diferi de δ_p cu o valoare mai mare de $1,5 \text{ cal/cm}^3$.

Aprecierea valorii δ poate fi utilă pentru alegerea solventului potrivit. Valoarea lui δ la temperatura T poate fi obținută din datele căldurii latente molare de vaporizare (Le) și din datele asupra volumului molecular al componentei (V). δ se calculează din formula :

$$\delta = \sqrt{e} = \left[\frac{Le - RT}{V} \right]^{1/2}.$$

Determinarea majorității mărimilor ce intră în această formulă nu prezintă greutate. Mărimea Le pentru multe lichide la 25°C poate fi calculată după formula lui Hildebrand [98]:

$$Le = 23,7 Tf + 0,22 Tf^2 - 2950,$$

unde Tf este temperatura absolută de fierbere a lichidului de 760 mm Hg. Walker [99] consideră mai corectă utilizarea unei alte formule pentru calculul căldurii latente de vaporizare:

$$Le = 5075 + 3443 \cdot 10^{-2}tf + 2299 \cdot 10^{-5}tf^2 + 1262 \cdot 10^{-7}tf^3,$$

unde: tf este temperatura de fierbere a lichidului, în °C.

După relația Walker, mărimea Le la 25°C pentru benzen este egală cu 8040 cal/mol, iar experimental se obține o valoare de 8175 cal/mol. Formula lui Hildebrand e probabil mai puțin exactă, întrucât diferența între valoarea experimentală și teoretică e mai mare, fiind de aproape 300 cal/mol. Ca urmare a nevolatilității polimerilor, determinarea lui δp din căldurile latente de vaporizare pare imposibilă, din această cauză trebuie căutate metode indirecte. Small [100] a propus să se calculeze această mărime plecând de la așa-zisele constante molare de interacțiune. Comparând datele experimentale asupra elasticității vaporilor și a căldurii de vaporizare, Small a stabilit influența grupărilor de atomi separate asupra intensității interacțiunii intermoleculare (tabela 46).

TABELA 46

Constante molare de interacțiune la 25°C

Gruparea atomică	$\gamma(\text{cal/cm}^2)^{1/2}$
—CH ₃	214
=CH ₂	133
≡CH	28
—C—	—93
=CH ₂	190
—CH=	111
=C=	19
H—C≡C—	285
—C≡C—	222
C ₆ H ₅ -fenil	735
o,m,p-C ₆ H ₄ =fenilen	658
C ₁₀ H ₇ -naftil	1146
C ₆ H ₉ -ciclu cu 5 atomi	105—115
C ₆ H ₁₁ -ciclu cu 6 atomi	95—105
—H mobil	80—100
—O-eteri simpli	70
>C=O cetone	275
—C=O	
—C=O— esteri compuși	310
—C≡N	410

Gruparea atomică	γ cal/cm ³ ²⁾
-Cl	270
-Cl în gruparea $>\text{CCl}_2$	260
-Cl în gruparea $-\text{CCl}_3$	250
-Br	340
-I	425
$>\text{CF}_2$	150
$-\text{CF}_3$	274
-S- sulfură	225
-SH mercaptan	315
-O-NO ₂ nitrați	~440
-NO ₂ în nitroderivați alifatici	~440
-PO ₄ fosfați organici	~500

Mărimea δp se calculează după formula:

$$\delta p = \frac{\Sigma \gamma d}{M_0},$$

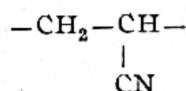
unde:

$\Sigma \gamma$ este suma constantelor molare de interacțiune a grupelor ce intră în veriga monomeră;

d — este densitatea;

M_0 — greutatea moleculară a monomerului.

Metoda descrisă poate fi ilustrată prin următorul exemplu: în poli-acrilonitril, gruparea care se repetă este:



a cărei greutate moleculară $M = 53$. Deci:

$$\Sigma \gamma = 133 + 28 + 410 = 571 \quad \text{și} \quad \delta p = \frac{571 \cdot 1,15}{53} = 12,4.$$

În felul acesta, ca solvenți ai poli-acrilonitrilului pot fi alese substanțele pentru care δ se află între limitele 10,9 și 13,9. În categoria aceasta de substanțe intră dimetilformamida ($\delta s = 12,1$); N — acetilpirolidina ($\delta s = 11,5$); N — formilmorfelina ($\delta s = 10,6$); cloroacetonitrilul ($\delta s = 12,4$). În toate substanțele indicate, poli-acrilonitrilul formează soluții concentrate și stabile la temperatura camerei. Tot ca solvenți buni pentru poli-acrilonitril sînt carbonatul de etilenă ($\delta s = 12,7$) și nitrometanul ($\delta s = 12,2$). Totuși există un șir de cazuri care contrazic această teorie. De exemplu, deși pentru metilmalononitril $\delta s = 11,8$, această substanță nu poate fi solvent pentru poli-acrilonitril. Pentru butirolactame, deși $\delta s = 14,5$, ea solvă poli-acrilonitrilul. Efectul de solvire a substanțelor cu molecula strîns asociată (de exemplu: alcooli, fenoli etc.) este neglijabil. Această metodă de calcul al capacității de solvire este aplicabilă, după cît se vede, numai pentru solvenții organici. Pentru soluții de poli-acrilonitril în solvenții neorganici nu este utilizabilă.

2. DIMETILFORMAMIDA CA SOLVENT PENTRU POLIACRILONITRIL

În prezent, dimetilformamida se utilizează frecvent pentru solvirea poliacrilonitrilului, fiind un solvent cu temperatura de fierbere relativ scăzută (temperatura de fierbere $152,5^{\circ}\text{C}$), care se amestecă cu apă în orice proporție. Datorită higroscopicității dimetilformamidei, obținerea soluțiilor care să nu conțină apă prezintă multe greutăți tehnice. În același timp, apa existentă în soluția de poliacrilonitril și dimetilformamidă are o mare influență asupra desfășurării procesului tehnologic de obținere a fibrelor.

Proprietățile soluțiilor concentrate de poliacrilonitril în dimetilformamidă sînt puțin studiate. În lucrările lui Houtt și Hunyar [81] sînt studiate stadiile separate de obținere a soluțiilor filabile și se dau date asupra dependenței viscozității soluțiilor de greutate moleculară a polymerului și concentrația sa în soluție. S-a studiat variația viscozității soluțiilor de 18% în funcție de temperatură; în lucrările lui Kataiama și Sakaba [101] au fost date rezultatele determinărilor viscozității soluțiilor la diferite concentrații de poliacrilonitril în dimetilformamidă, la diferite temperaturi. Ca rezultat al cercetărilor efectuate la Institutul unional pentru cercetări în direcția fi-

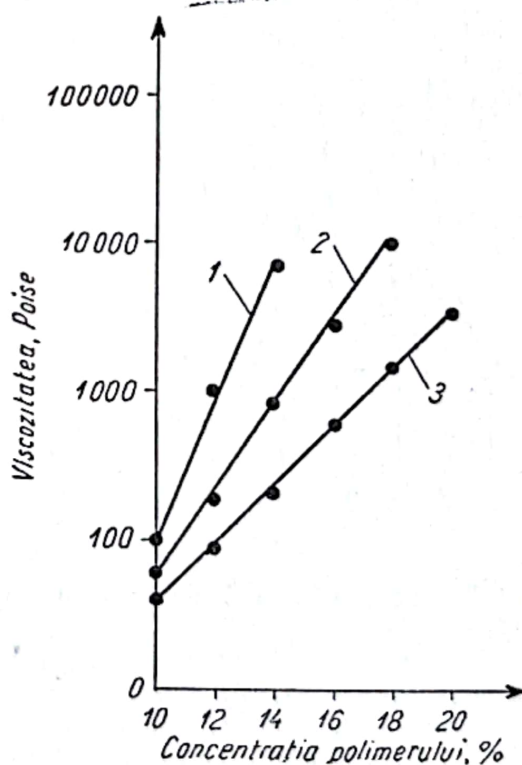


Fig. 94. Influența concentrației polymerului asupra viscozității soluțiilor în diferiți solvenți:

1 — în soluție de $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$; 2 — în soluție de NaCNS ; 3 — în dimetilformamidă.

breilor sintetice din U.R.S.S. s-a stabilit că soluțiile concentrate de poliacrilonitril în dimetilformamidă reprezintă sisteme structurale, gradul de structurare depinzînd, probabil, nu numai de mărimea greutății moleculare a polymerului, ci și de gradul de ramificare a lanțului macromoleculei sale. La creșterea concentrației polymerului ($M = 80\,000$) de la 12 la 18%, viscozitatea soluției crește mai mult decît de 10 ori, așa cum rezultă din figura 94.

Se presupune că structurarea atât de avansată a soluției este în mai mare măsură condiționată de rigiditatea mare a moleculelor de poli-acrilonitril. Viscositatea soluțiilor de poli-acrilonitril în dimetilformamidă practic nu se schimbă la păstrare îndelungată. Dar dimetilformamida este higroscopică, în condiții de producție fiind greu să se obțină o completă îndepărtare a apei din soluțiile de filare. În afară de aceasta, chiar o mică cantitate de apă schimbă mult proprietățile soluțiilor de poli-acrilonitril în dimetilformamidă.

În figura 95 sînt date rezultatele cercetărilor asupra influenței apei asupra viscozității soluțiilor de poli-acrilonitril în dimetilformamidă.

Stabilitatea soluției se caracterizează prin raportul dintre viscozitatea soluției după păstrarea ei timp de 22 ore (η_{22}) și viscozitatea soluției proaspăt preparate (η_0).

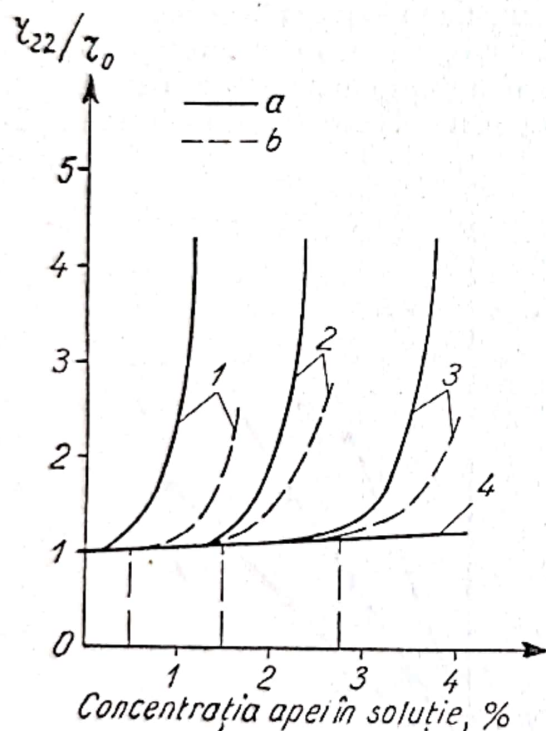


Fig. 95. Influența conținutului de apă în soluția de polimer în dimetilformamidă asupra stabilității soluției:

a — pentru tensiunea de deplasare 500 dine/cm²; *b* — pentru tensiunea de deplasare 8 000 dine/cm²; 1 — concentrația polimerului 18% în greutate; 2 — aceeași de 16% greutate; 3 — 14% greutate; 4 — 12% greutate.

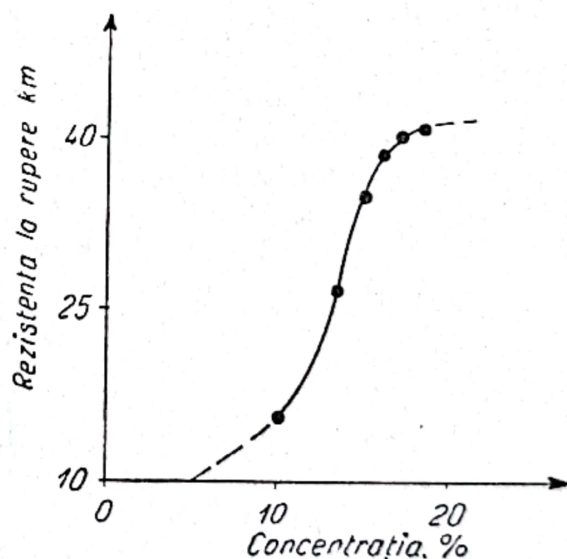


Fig. 96. Influența concentrației polimerului în soluție asupra rezistenței fibrei.

După cum se vede din datele prezentate, influența apei asupra stabilității soluțiilor e cu atât mai mare, cu cât e mai mare concentrația polimerului în soluție.

Pentru obținerea soluțiilor cu concentrație mare de poli-acrilonitril în dimetilformamidă, necesare pentru filarea uscată, se poate utiliza numai un solvent anhidru. Soluția de filare a poli-acrilonitrilului în dimetilformamidă

este stabilă la 50–70°C. De obicei, dacă se utilizează polimer cu greutate moleculară de 60 000–80 000, firele se filează din soluții de concentrație 15–17%.

În figură sînt reprezentate datele experimentale care arată că, la concentrații ale soluției de filare de peste 17%, rezistența la rupere a fibrelor crește foarte puțin. Este necesar să se aibă în vedere că, o dată cu creșterea concentrației, viscozitatea soluției crește mult, avînd ca rezultat îngreuierea proceselor de filtrare și dezaerare. Calitatea fibrelor poliacrilice depinde în mare măsură de posibilitatea de a prepara soluția de filare. O fibră bună se poate obține dintr-o soluție de filare omogenă, care se filtrează bine și care nu conține particule de gel și bule de aer. Trebuie amintit că solubilitatea poliacrilonitrilului depinde nu numai de greutatea moleculară a polimerului, ci și de capacitatea de a polimeriza, precum și de regimul de uscare.

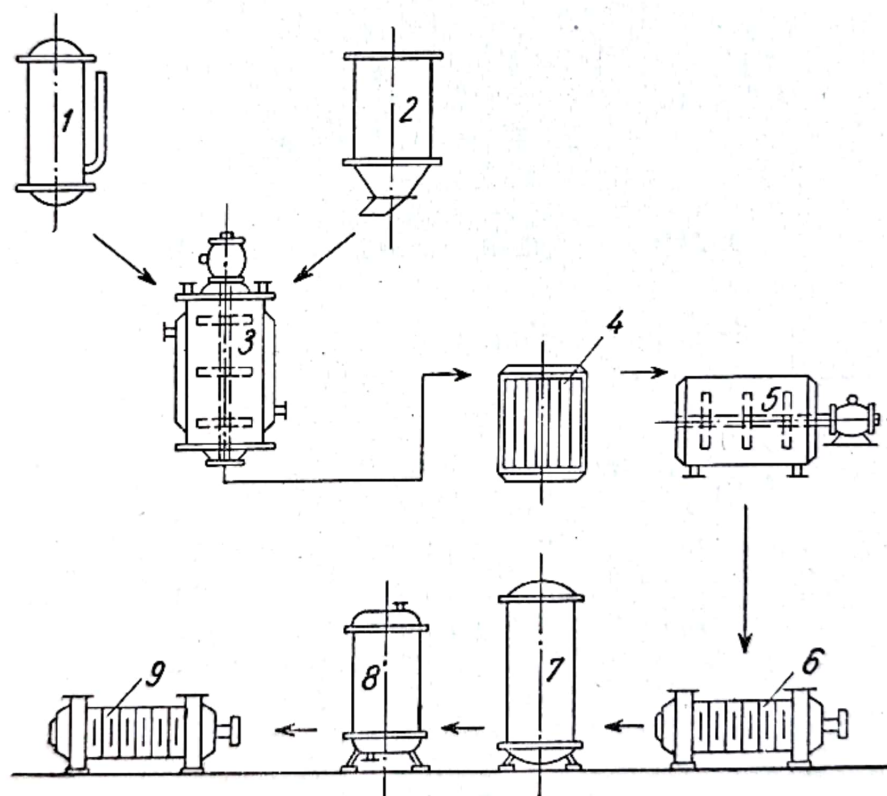


Fig. 97. Schema procesului tehnologic de obținere a soluției de filare:

1 – vas de măsurare a dimetilformamidei; 2 – buncăr dozator pentru polimer; 3 – amestecător; 4 – preîncălzitor; 5 – aparat de solvire; 6 – filtru-presă; 7 – bacul de filare; 8 – aparat de evacuare cu acțiune continuă; 9 – filtru-presă II.

1) *Procesul tehnologic de solvire a poliacrilonitrilului în dimetilformamidă.* În practică, procesul de solvire are loc de obicei în două stadii: în primul stadiu polimerul se amestecă cu solventul la rece; în al doilea caz este solvit la cald [81].

Prepararea soluțiilor concentrate de polimer, utilizate pentru formarea fibrelor, este un proces relativ lung; stadiile de bază ale acestui proces sînt: solvirea, filtrarea, dezaerarea. În figura 97 este dată schema principală a

TABELA 47

Coeficientul de absorbție a unor gaze în diferiți solvenți

Gazul	Coeficientul de absorbție		
	apă	acetonă	dimetilformamidă
Azot	0,0143	—	0,0400
Oxigen	0,0283	0,1940	0,1100
CO	0,0214	—	0,0612
CO ₂	0,7590	—	0,4103

procesului tehnologic de preparare a soluției de filare din poliacrilonitril în dimetilformamidă.

Un interes deosebit în prepararea soluției de filare prezintă operația de dezaerare. Aerul se găsește în soluție sub formă de bule de diferite diametre și chiar ca produși de solvire. Solubilitatea gazelor în soluție depinde de natura chimică a gazelor și solventului, de temperatură și presiune.

În tabela 47 este dat coeficientul de absorbție care caracterizează solubilitatea citorva gaze în apă, acetonă și dimetilformamidă.

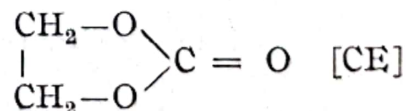
3. ALȚI SOLVENȚI AI POLIACRILONITRILULUI

În afară de dimetilformamida, care se folosește drept solvent pentru poliacrilonitrilul necesar obținerii fibrelor, se mai utilizează dimetilacetamida

(DMA) $\text{CH}_3\text{CON} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$, care fierbe la 166°C. Este mai puțin toxică

decît dimetilformamida, dar poliacrilonitrilul se solvă mai greu decît în dimetilformamidă. În dimetilformamidă se pot obține soluții concentrate în jur de 30% poliacrilonitril, în vreme ce concentrația poliacrilonitrilului în dimetilacetamidă nu poate trece de 22%, iar temperatura de solvire trebuie să fie de minimum 70°C. Dimetilacetamida este mai ușor supusă hidrolizei decît dimetilformamida, și de aceea fibra obținută din aceste soluții este colorată în galben-marou.

Dintre substanțele organice nevolatilizate, ca solvent pentru poliacrilonitril face parte și carbonatul de etilenă



și soluția sa apoasă cu o concentrație de peste 85%. Stabilitatea soluțiilor de carbonat de etilenă și capacitatea de filare se îmbunătățesc prin adăugarea a 0,2—1% etilenglicol sau acid salicilic. Capacitatea de solvire a carbonatului de etilenă față de poliacrilonitril este mai mică. Concentrația maximă a polimerului în acest solvent nu trece de 20%. De obicei, concentrația soluțiilor de filare a poliacrilonitrilului în CE este de 14—16%. Solvirea se face

prin încălzire la 95–100 °C [102.] Cum etilencarbonatul fierbe la 238 °C soluțiile de filare nu se pot transforma în fibre prin metoda uscată. Nefiind toxic și putându-se îndepărta ușor din fir prin spălare, acest solvent este întrebuințat din ce în ce mai mult. La Săvinești se filează soluții de poliacrilonitril în carbonat de etilenă după metoda umedă (fibrele melana).

Unul dintre solvenții cei mai economici este dimetilsulfoxidul $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$, substanță lichidă, cu temperatura de fierbere de 189 °C. Aceasta se obține plecând de la leșiile bisulfite reziduale. Soluțiile de poliacrilonitril în dimetilsulfoxid practic nu sînt încă studiate.

Interes deosebit prezintă utilizarea soluțiilor unor săruri anorganice ca solvenți pentru poliacrilonitril.

Studii în această direcție au făcut Hunyar și Gröbe [103], precum și acad. Simionescu și colaboratorii [104, 105]. S-a stabilit că viscozitatea soluțiilor saline de poliacrilonitril nu se schimbă în decurs de câteva zile și de asemenea că concentrația sării în apă are o mare influență asupra viscozității soluțiilor de poliacrilonitril concentrate. În figura 98 este dată variația viscozității absolute a unei soluții de 12% poliacrilonitril față de concentrația soluției de dizolvare.

Din datele respective se vede că există un punct optim determinat al concentrației sării, la care capacitatea de solvire a soluției saline este maximă, iar viscozitatea soluției minimă.

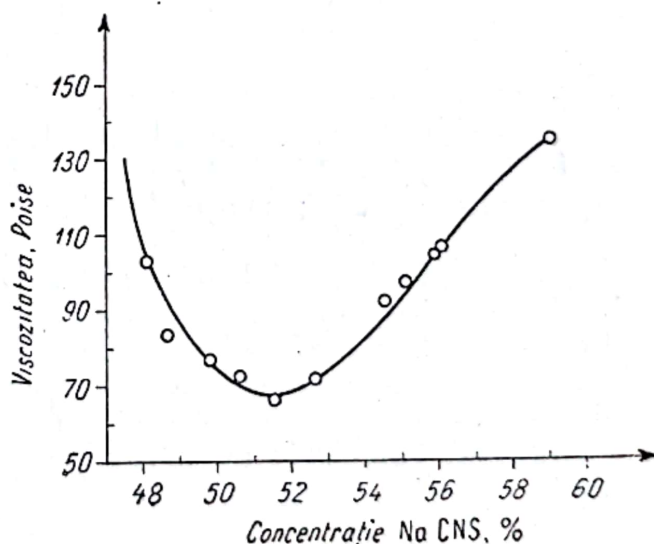


Fig. 98. Influența compoziției soluției de solvire (săruri-apă) asupra viscozității unei soluții 12% în polimer.

S-a experimentat apoi obținerea de fibre din poliacrilonitril din soluții concentrate de rodanură de sodiu, care sînt foarte stabile. În acest caz, pentru solvire este necesară o încălzire la 110 °C sau chiar mai mult. Greutatea preparării soluțiilor de poliacrilonitril în soluții saline constă în formarea spumei și în proasta dezaerare a soluțiilor vîscoase.

În tabela 48 se dă capacitatea de solvire a diferitelor soluții de săruri anorganice asupra poliacrilonitrilului.

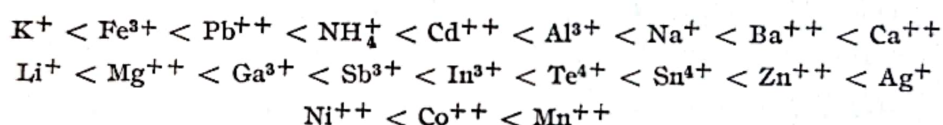
Capacitatea de solvire a diferitelor soluții

Anioni	C a t i o n i									
	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	NH ₄ ⁺	Ag ⁺	Mg ⁺	Ca ⁺⁺	Ba ⁺⁺	Zn ⁺⁺	Cd ⁺⁺
SCN ⁻	.	.	.	.	—	.	.	.	.	.
ClO ₄ ⁻	.	.	.	—	—	.	.	.	.	.
I ⁻	.	.	—	—	—	.	.	.	.	.
Br ⁻	.	—	—	—	—	.	.	—	.	—
Cl ⁻	—	—	—	—	—	.	—	—	.	—
NO ₃ ⁻	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
SO ₄ ⁻	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

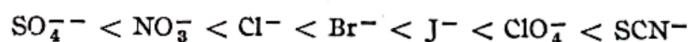
Semnificația însemnărilor: . capacitate de solvire bună;
— capacitate de solvire proastă.

Cationii și anionii unor săruri pot fi repartizați în ordinea creșterii capacității de solvire, față de poliacrilonitril, a sărurilor formate de acești ioni, astfel:

Cationii:



Anionii:



Dintre sărurile ale căror soluții solvă bine poliacrilonitrilul fac parte clorurile de Sb, Zn, Ni și Mg, precum și halogenurile, rodanurile și perclorații multor metale; soluțiile obținute din sulfați nu solvă poliacrilonitrilul.

La alegerea solventului trebuie să se ia în considerație nu numai caracteristicile tehnico-economice (preț de cost, accesibilități, netoxicitate), ci și condițiile de filare a soluțiilor de polimer. În condiții obișnuite, filarea prin metoda umedă sau uscată a soluțiilor de poliacrilonitril nu reușește întotdeauna.

Principiul tehnologic de preparare a soluțiilor de filare este același în toate cazurile (nedepinzând de tipul solventului utilizat).

TEHNOLOGIA POLIMERIZĂRII ACRILONITRILULUI [7]

În practica industrială, cele mai bune rezultate dă polimerizarea în mediu apos, inițiată cu persulfat, în prezența de activatori anionici reducători (sisteme redox) și accelerată cu promotori cationici. Metoda prezintă o serie de avantaje: o viteză mare de polimerizare; un timp de contact

TABELA 48

de săruri anorganice față de poliacrilonitril

(. = +)

Al ³⁺	Ca ²⁺	In ³⁺	Te ⁴⁺	In ⁴⁺	Ni ²⁺	Sb ³⁺	Pb ²⁺	Mn ²⁺	Fe ³⁺	Co ²⁺
.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
.	.	.	.	.	.	—	.	—	.	.
.	.	.	.	.	.	—	.	—	.	.
.	.	.	.	.	.	—	.	—	.	.
.	.	.	—	—	—	.	—	—	.	.
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

scurt, o bună dispersie a polymerului în mediu și obținerea polymerului într-o formă de pulbere fină. Persulfatii (în special cel de potasiu) au un efect dispersant explicabil prin faptul că ionul sulfat reacționează cu hidroxilul fixat pe catenele de inițiere, formînd un ester sulfuric asemănător cu sulfatii de alchil, cu funcție de emulgator.

Din cauza efectului accelerator al unor cationi care apar ca urme de impurități, concentrația acestora trebuie menținută constantă, pentru ca viteza de polymerizare și gradul de polymerizare al produsului să fie constant. În același scop este necesar să se adauge ioni metalici, într-o concentrație mai mare (cîteva părți la un milion părți acrilonitril) decît aceea pe care o reprezintă impuritățile (cîteva părți la o sută milioane părți acrilonitril). Adăugarea de promotori cationici nu are numai rolul de a accelera viteza de polymerizare, ci și de a tampona efectul dereglant al impurităților cationice, supunînd controlului sistematic efectul accelerator al promotorilor cationici. Acest efect trebuie însă utilizat în anumite condiții cinetice echilibrate. În caz contrar, persulfatul și agentul reducător duc la o încetare a reacției, înainte ca tot monomerul să se fi polymerizat, astfel încît polymerizarea sau decurge prea încet sau încetează de tot. Dacă, de exemplu, se adaugă unui sistem 0,0002 mol Cu²⁺ (din CuSO₄) pentru fiecare mol de persulfat sau tiosulfat, acrilonitrilul polymerizează foarte rapid în cîteva minute, atît timp cît este prezent tiosulfatul, după care viteza de polymerizare scade brusc la cea inițiată numai de persulfatul singur. Utilizarea rațională a promotorului cationic duce la o polymerizare reușită a acrilonitrilului.

Viteza de descompunere a persulfatului depinde și de pH-ul mediului. Acesta trebuie astfel reglat, prin adăugarea de acid (în general, H₂SO₄ sau soluții-tampon), încît să se mențină în domeniul de pH = 2,5, la care descompunerea persulfatului, respectiv interacțiunea cu agentul reducător activator, este suficient de intensă.

Polymerizarea tehnică a acrilonitrilului poate să fie efectuată fie discontinuu, fie continuu. În industrie s-a practicat pe o scară largă mai întîi

procedeul discontinuu, fie prin inițiere cu apă oxigenată, fie cu persulfat, în sistem redox [106]. Polimerizarea discontinuă inițiată cu apă oxigenată (3–4% față de acrilonitril) necesită temperaturi mai ridicate (65–70°C) și are dezavantajul unei durate foarte lungi (6–7 ore), cu o perioadă de inducție lungă. Polimerizarea discontinuă cu sistem redox: persulfat de potasiu (0,6–0,9% față de monomer) și piro-sulfat ($K_2S_2O_8$, 0,2–0,3%), $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$ (0,1–0,2%), H_2SO_4 (3–4%), fiind mai activă, decurge în numai 30–60 min la 25–30°C.

Mai convenabil este procedeul continuu [107, 108] de polimerizare a acrilonitrilului în soluție — suspensie apoasă, inițiată cu persulfat în sistem redox, în prezența de acceleratori cationici. Față de procedeul discontinuu, acesta are avantajul unei productivități mari, cu o aparatură de volum mai redus, precum și al reproductibilității foarte bune a calității produsului. Procesul constă din alimentarea continuă a unui reactor cu următoarele soluții apoase:

- soluție de monomer de 7,5% acrilonitril $CH_2=CH-CN$ în apă deionizată, cu un debit de 200–300 cm³/volum de contact;
- soluție de inițiator de 0,3–0,5% persulfat de potasiu $K_2S_2O_8$ în apă, în proporție de 0,75–1,5% față de monomer;
- soluție de activator (agent reducător) de 0,3–0,5% piro-sulfat de potasiu $K_2S_2O_5$ în apă, în proporție de 0,25–0,5% față de monomer;
- soluție de promotor cationic de 0,3–0,5% sulfat dublu de fier și amoniu $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6 H_2O$ în apă, în proporție de 0,04–0,05% față de monomer;
- soluție de regulator de pH de 1–2% acid sulfuric în apă, pentru pH-ul optim de 2,5, în proporție de 2–3% față de monomer.

Concentrația soluției apoase 7,5% de acrilonitril constituie limita maximă de solubilitate a acrilonitrilului în apă la temperatura obișnuită. Această diluție relativ mare are dezavantajul de a necesita cantități mari de apă și avantajul de a forma un mediu suficient de omogen pentru un mers uniform al procesului, o îndepărtare ușoară a căldurii de reacție, obținerea polimerului sub forma unei suspensii fine, suficient de fluide, și în consecință posibilitatea de a menține ușor această suspensie în apă și a o face să circule convenabil spre deversare. Între componentele sistemului redox, de inițiator există un raport constant de alimentare $K_2S_2O_8/K_2S_2O_5 = 3/1$; acest raport în greutate corespunde raportului molar necesar, dictat de chimismul reacției.

Soluția de ioni feroși promotori și cea de H_2SO_4 pentru reglarea pH-ului pot fi introduse deodată și eventual împreună cu soluția de persulfat inițiator, care trebuie dozată separat de soluția agentului reducător bisulfitic.

Toate soluțiile se dozează simultan, continuu și cu un debit constant, la reactorul menținut la temperatură constantă (25–30°C), în timp ce polimerul format deversează continuu din reactor ca o suspensie apoasă fluidă. Parametrii procesului de care depinde valoarea greutatei moleculare medii a polimerului și proporția conversiei monomerului în polimer sînt:

proporția de inițiator, temperatura, timpul de contact, debitul specific de reactanți și pH. Greutatea moleculară medie scade cu creșterea proporției de inițiator și cu creșterea temperaturii, așa cum rezultă din graficele de mai jos (fig. 99, 100):

Se recomandă să se lucreze la temperaturi mai reduse, pentru a se evita ramificările și reticulările macromoleculelor, care duc la scăderea

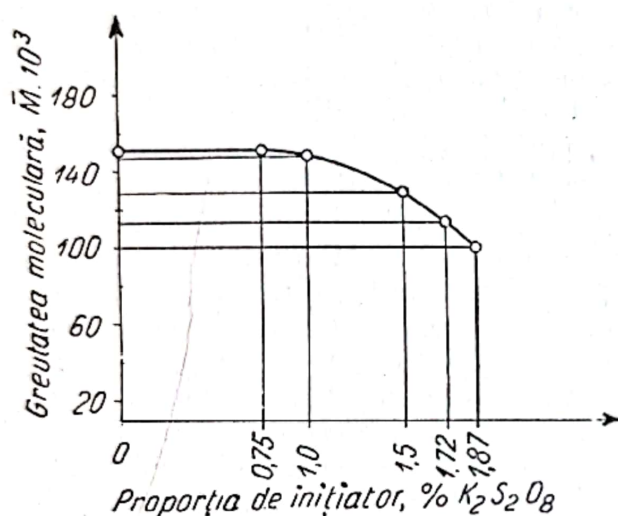


Fig. 99. Variația greutății moleculare cu proporția de inițiator ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$).

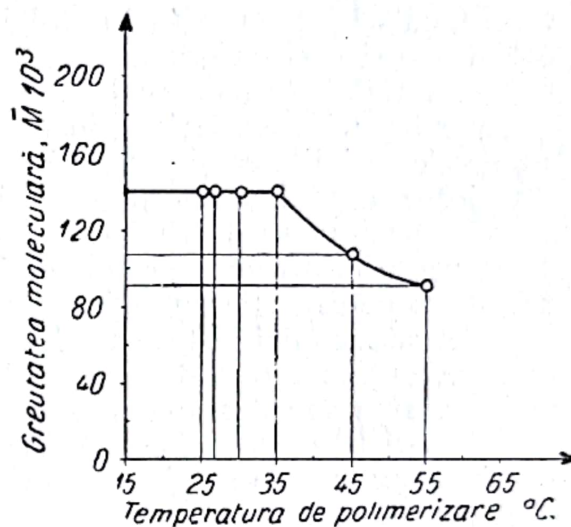


Fig. 100. Variația greutății moleculare cu temperatura de polymerizare.

capacității de dizolvare în solvenți de filare (dimetilformamida etc.) sau la viscozități prea ridicate ale soluțiilor de filare. Timpul de contact optim pentru atingerea unei conversii suficient de ridicate (circa 80%) este de 60–180 min. Variația conversiei în raport cu timpul de contact se poate urmări în tabela 49.

TABELA 49

Variația conversiei acrilonitrilului în raport cu timpul de contact

Timpul de contact min	$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ %	$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ %	$\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$ %	Conversia %	Greutatea moleculară
20	0,75	0,25	0,047	15	174.000
30	0,75	0,25	0,047	40	146 000
40	0,75	0,25	0,047	50	141 000
60	0,75	0,25	0,047	58	141 300
120	0,75	0,25	0,047	60	144 700
60	1,50	0,50	0,047	70	121 500
174	1,85	0,625	0,047	80	77 500
274	1,50	0,50	0,047	78	99 400
325	1,50	0,50	0,047	78	96 100

Prin reglarea pH -ului se variază viteza de descompunere a persulfatului, care crește în mediu acid, determinînd și creșterea vitezei de inițiere. Valoarea $pH = 2,5$ este optimă, deoarece viteza de polimerizare este potrivit de mare și în aceste condiții temperatura se menține constantă. Greutatea moleculară necesară pentru filarea uscată este de 35 000 — 50 000, iar pentru filarea umedă, de 60 000 — 80 000 (determinată în soluții de 0,5% dimetilformamidă). Pentru atingerea greutatei moleculare dorite trebuie să se ia în considerare că aceasta crește cu scăderea temperaturii, cu scăderea proporției de inițiator, cu scăderea activității sistemului de inițiere și deci cu scăderea proporției de promotor și a pH -ului. Acești factori variabili trebuie echilibrați și compensați. De exemplu, dacă prin adăugarea a cîteva părți de ioni feroși Fe^{2+} la un milion părți monomer s-a accelerat inițierea și polimerizarea, trebuie să se lucreze la temperaturi mai joase pentru a obține aceeași greutate moleculară.

Conversii mai mari de 80% ale monomerului în polimer trebuie evitate, deoarece prin prelungirea timpului de contact se favorizează transferul de catenă pe catenele de polimer care nu se mai pot polimeriza, formîndu-se astfel catene ramificate sau polimeri reticulari. De asemenea, la o conversie mare se obține un produs cu grad înalt de polidispersie, din care cauză polimerizarea se întrerupe cînd 80% din monomer a fost polimerizat. La diluții mari în cazul polimerizării continue, din cauza concentrației scăzute în monomer la care se ajunge la un moment dat, reacția încetează atunci cînd conversia a atins procentul de circa 80% și prin consumare monomerul a atins o concentrație prea mică pentru a mai avea condiții cinetice favorabile reacției. În procesul industrial, restul de 20% monomer nereacționat se recuperează prin distilare.

O instalație de polimerizare continuă este schițată în figura 102.

Pompa 1 dozează soluția apoasă de 7,5% acrilonitril; acrilonitrilul și apa deionizată se pot trimite și separat. Pompa 2 dozează inițiatorul persulfat de potasiu ($K_2S_2O_8$) sau de amoniu $[(NH_4)_2S_2O_8]$, sub formă de soluție apoasă. Pompa 3 dozează soluția de agent reducător (activator) al sistemului de inițiere redox și care poate fi bisulfid de potasiu (preferabil sub formă de metabisulfid) ($K_2S_2O_5$), tiosulfat de sodiu ($Na_2S_2O_3$), ditionit de sodiu ($Na_2S_2O_4$) sau rongolită ($HO \cdot CH_2SO_2Na$). Pompa 4 dozează promotorul de accelerare, care constă din ioni feroși Fe^{2+} sau cuprici Cu^{2+} , sub formă de sulfat de fer amoniu, sulfat feros sau sulfat de cupru. Pompa 5 dozează acidul sulfuric diluat pentru reglarea pH -ului (la 2,5), admisia fiind comandată automat de pH -metrul 6. Reactorul de polimerizare constă din două coloane 7 și 8, care comunică între ele pe la bază; în coloana 7, agitarea se face astfel încît, prin dispoziția paletelor agitatorului, lichidul să fie împins de sus în jos, iar în coloana 8 invers, pentru a favoriza circulația și a menține suspensia omogenă. Tronsoanele coloanelor sînt încălzite inițial sau răcite final, pentru a se menține o temperatură medie de 25—30°C. Urmele de monomer care s-ar vaporiza sînt refluxate de refrigerentul 9 în atmosferă inertă de azot. La partea superioară a coloanei 8, printr-o conductă de dezaerare, se evacuează continuu suspensia de polimer. Aceasta intră în evaporatorul 10, sub agitare, încălzire și presiune redusă (100 mm Hg), unde acrilonitrilul nereacționat (20%)

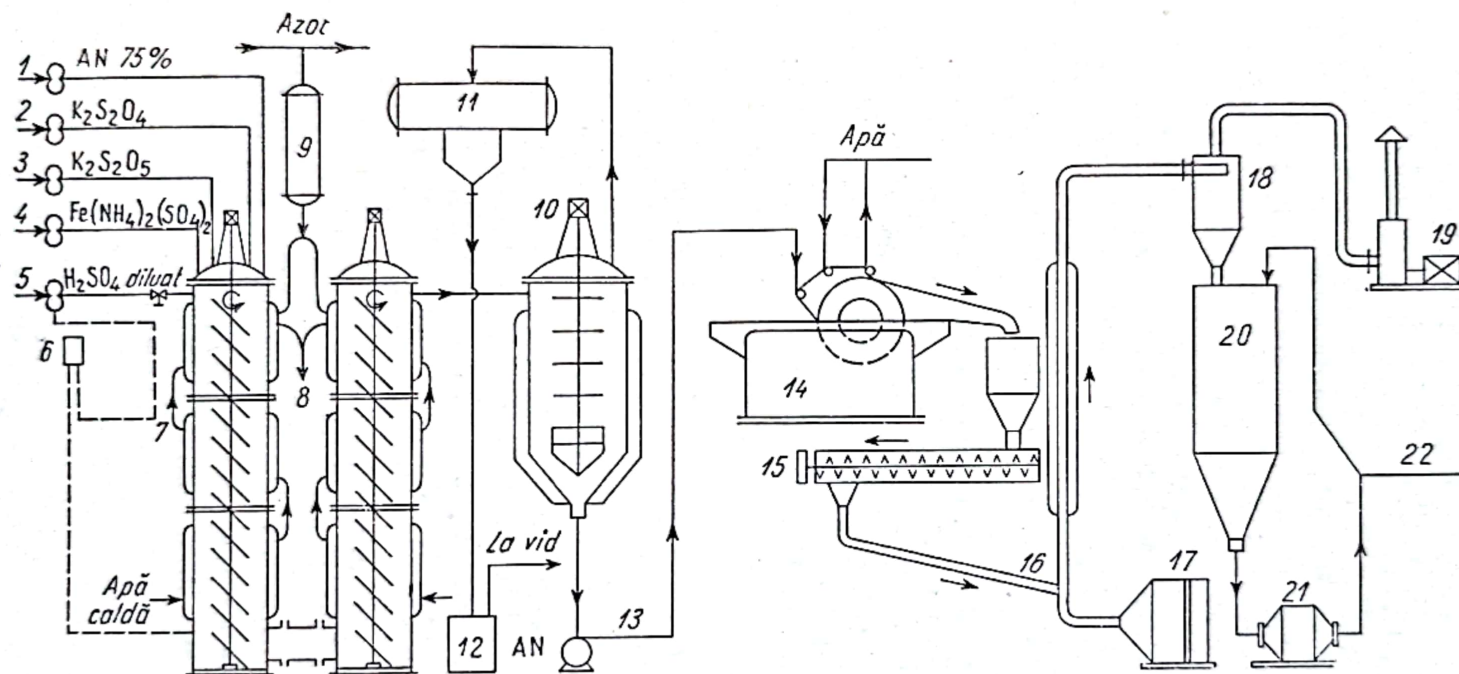


Fig. 101. Instalația de polymerizare continuă a acrilonitrilului:

1 - 5 - pompe; 6 - pH-metru; 7 - 8 - coloane de polymerizare; 9 - refrigerent; 10 - evaporator; 11 - conder-
sator; 12 - vas de condensare pentru monomer nereacționat; 13 - pompă; 14 - filtru rotativ sub vid; 15 - trans-
portor elicoidal; 16 - conductă pentru aspirație pneumatică; 17 - 18 - ciclon; 19 - 20 - siloz; 21 - suflantă;
22 - transport pneumatic.

este recuperat prin distilare și condensare în condensatorul 11 și colectat în vasul 12; acesta poate fi refolosit după o eventuală redistilare. Eliminarea acrilonitrilului nereacționat din evaporatorul 10 se poate face și direct cu abur. Pompa 13 extrage continuu suspensia de polimer și o trimite la filtrul rotativ cu funcționare continuă sub vid 14, unde se face și spălarea cu apă a polimerului. Turta de polimer umed este fărâmițată și transportată de transportorul elicoidal (melc) 15, după care cade în conducta de aspirație pneumatică 16, sub atmosferă de gaz inert (azot). Pe circuitul încălzit al acesteia se realizează și uscarea polimerului, care se separă sub formă de pulbere în ciclonul 18 și cade în silozul 20, de unde poate fi evacuat fie manual, fie pneumatic 22, cu ajutorul suflantei 21. Tot cu ajutorul suflantei 21 se poate face și o continuă recirculare a polimerului (în atmosfera inertă de azot), pentru omogenizare. Pentru a evita efectele de descompunere ale metalelor asupra inițiatorilor peroxidici, materialul de confecție al reactoarelor trebuie să fie emailat în special în cazul folosirii ca inițiatori a apei oxigenate. Cu persulfati se poate lucra și în reactoare din oțel inoxidabil.

La Săvinești, pentru fibra melana se efectuează polimerizarea continuă. Monomerii — 94% acrilonitril și 6% acrilat de metil — se amestecă într-un rezervor intermediar, apoi trec în reactorul de polimerizare. Inițiatorul este persulfatul de potasiu ($K_2S_2O_8$); agentul de reducere este format din metabisulfid de sodiu ($Na_2S_2O_5$) și sulfatul de sodiu (Na_2SO_4) — ca agent de floculare. Ultimii se folosesc în raportul 1:1 și se solvă în același rezervor. După dizolvare, soluția se evacuează printr-un filtru de gresie, insuflându-se azot, și trece într-un rezervor colector.

Diferitele soluții ce conțin componenții de polimerizare sînt alimentate continuu la reactor prin intermediul pompei de dozare multiplă, cu cinci pistoane. Există posibilitatea unei comenzi generale, precum și a unei comenzi individuale a debitului componenților acrilonitril, acrilat de metil, persulfat de potasiu, metabisulfid de sodiu și sulfat de sodiu, apă demineralizată și condensatul de monomer.

Amestecul de acrilonitril și acrilat de metil se găsesc la început dizolvați în apă drept mediu de reacție și se polimerizează cu ajutorul catalizatorului. Polimerul format nu mai este solubil în apă și formează o suspensie. Durata reacției este de circa 90 min. Comanda greutatei moleculare se face prin varierea cantității de catalizator. Temperatura de polimerizare este menținută constantă la circa 65°C. Amestecul de reacție trece din partea superioară a reactorului de polimerizare, într-o coloană de antrenare în care amestecul de monomeri nepolimerizat distilă prin antrenarea cu vapori la circa 95°C. Vaporii de monomer sînt condensați și colectați într-un rezervor, de unde condensatul de monomer trece din nou în reactorul de polimerizare, prin pompa cu trei pistoane. Polimerul este filtrat pe filtru rotativ, deshidratat și spălat. Final, polimerul trece la uscare, pentru deshidratare totală. Particulele de poliacrilonitril deshidratate preliminar sînt măcinate pentru amplificarea uscării și trece după aceea în ciclonul pentru separarea de aer. Aerul suflat se evacuează printr-un filtru cu saci spre exterior, pentru a reține în buncăr praful antrenat.

1. FABRICAREA FIBRELOR POLIACRILONITRILICE

Procedeele cunoscute pentru obținerea fibrelor pe bază de acrilonitril (polimeri sau copolimeri) presupun o serie de variante care au comun faptul că filarea se execută din soluții de polimer [19, 20, 109, 110].

După categoria de solvent utilizată, există următoarele tipuri de filări:

- filarea din soluții în solvenți organici (dimetilformamida, dimetilacetamida, carbonat de etilenă, dimetilsulfoxid etc.);
- filarea din soluții complexe de săruri anorganice (clorură de zinc, clorură de sodiu, clorură de calciu, perclorați de sodiu, de calciu, de bariu, de magneziu, de aluminiu, rodanuri de sodiu, potasiu, amoniu, calciu);
- filarea din soluție de acid sulfuric concentrat.

Filarea din solvenți organici se execută fie după procedeul umed, fie după procedeul uscat; filarea din soluții de săruri anorganice sau din acid sulfuric se face numai pe cale umedă, în băi de precipitare adecvate.

Variantele tehnologice ale filării din solvenți organici se deosebesc prin modul de lucru și dispozitivele folosite în stadiile intermediare ale procesului: filare, întindere, spălare, uscare, fixare etc.

Filarea din solvenți organici prezintă avantaje deosebite.

TABELA 50

Varietăți comerciale de fibre poliacrilonitrilice

Țara producătoare	Forma	Denumirea comercială
U.R.S.S.	fibră	Nitron
Republica Socialistă România	fibră	Melana
R.D.G.	fibră	Wollcrylon, prelana
R.F.G.	fibră · cablu	Dralon, dolan
	fibră	Redon
	fibră · fir	P A N
Suedia	fibră	Tacryl
Olanda	fibră	Nymcrylon
Franța	fibră · fir	Crylon
Japonia	fibră	Kanekalon
	fibră · fir	Exlan
S.U.A.	fibră · fir	Creslan —X—54—
	fibră · cablu	Acrilan
	fir	Orlon —tip 84—
	fibră · cablu	Orlon —tip 41 și 42—
	fibră · fir · cablu	X—51
Anglia	fibră · cablu	Courtelle

Se practică atât filarea umedă cât și cea uscată. Filarea umedă este mai avantajoasă și în dezvoltare în special pentru fibre scurte. Pentru cabluri groase de fibre, filarea uscată nu este indicată, deoarece în acest

caz, evaporarea solventului pentru coagulare se face greu; de aceea este însă indicată pentru fire subțiri de mătase.

Filarea umedă este descrisă în mai multe variante tehnologice și comportă diverse stadii de fabricație.

Caracterizarea polimerului. Se utilizează mai ales polimeri cu $M = 60\,000 - 80\,000$ sau cu un indice de viscozitate K de $85-115$. În procesul de fabricare trebuie evitată tratarea termică a polimerului la temperaturi mai mari decât 70°C (la polimerizare, spălare sau uscare), deoarece dizolvarea decurge greu sau se obțin soluții de filare cu viscozități prea ridicate datorită cristalizării polimerului sau formării de legături transversale intermoleculare sau chiar de reticulări tridimensionale.

Concentrația în polimer a soluției trebuie să fie cât mai ridicată, din considerente de productivitate a filării, de economie de vase și aparatură voluminoasă sau de facilitare a formării firelor. Există totuși o limită practică a concentrației utilizabile, impusă de dificultatea filtrării, a dezaerării, a circulării soluției și a extruderii prin filieră a unei soluții prea vâscoase, care ar necesita presiuni ridicate și filiere de o construcție foarte rezistentă. Soluțiile în dimetilformamidă conțin $16-20\%$ poliacrilonitril pentru filarea umedă și $20-25\%$ pentru filarea uscată. Soluțiile de filare după metoda umedă în carbonat de etilenă conțin 14% poliacrilonitril. Carbonatul de etilenă dizolvă poliacrilonitrilul numai în prezența de 11% apă, iar nitrometanul în prezența a circa 5% apă.

2. PROPRIETĂȚILE FIBREI OBTINUTE DIN POLIACRILONITRIL

■ Aceste fibre au o termostabilitate și mai mare decât fibrele obținute din copolimerul clorurii de vinil cu acrilonitrilul. Ele nu se deformează în urma unei scurte încălziri, chiar la 200°C . Fibrele de tip melana nu pierd din rezistență chiar prin încălzire, timp de 5 săptămâni, la 120°C , pe când fibrele poliamidice pierd mult din rezistență în urma încălzirii la 120°C , timp de câteva zile (fig. 102).

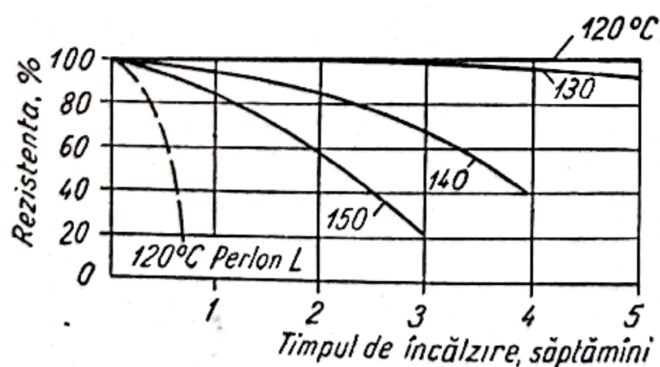


Fig. 102. Modificarea rezistenței fibrei poliamidice și poliacrilonitrilice în urma unei încălziri prelungite:

1 - 4 - (120°C , 130°C , 140°C și 150°C) fibrele poliacrilonitrilice; 5 - fibrele poliamidice perlon L.

În privința însușirilor elastice, fibrele de tip melana se plasează între fibrele poliamidice și fibrele artificiale celulozice — tip viscoză și acetat.

Ca și în cazul vynionului, ca să se ajungă la o rezistență foarte mare este necesar ca, după filare, poliacrilonitrilul să fie supus unei întinderi

la cald, urmată de o nouă tratare termică în stare întinsă. Contrar cu ceea ce se întâmplă vinyonului, la poliacrilonitril contracția — după încălzire — are loc o singură dată. Fibrele tip melana au o rezistență la căldură cu mult mai mare decât orice altă fibră sintetică, obținută prin polimerizarea monomerului.

Limitele largi înăuntrul cărora variază unele din proprietățile fibrelor poliacrilonitrilice (tabela 51) se explică prin diferența care există între valorile acelorași proprietăți pentru fibrele poliacrilonitrilice obținute prin diverse sisteme de fabricație.

TABELA 51

Caracteristicile mecanice ale unor fibre chimice

Caracteristici	Melana	Nailon	Mătasea acetat	Mătasea viscoză
Higroscopicitatea în % la $\varphi = 65\%$	0,9	3,4	5,4	12,0
Greutatea specifică, în gf/cm^3	1,16	1,14	1,32	1,52
Lungimea de rupere, în km	36—38	45—44	11—14	16—20
Alungire, în % uscat	16—21	23—57	20—25	15—25
Alungire, în % umed	16—22	16—62	25—35	20—35
Absorbția de H_2O	2,5—3	5—10	60	125
Rezistența, în g/den uscat	4,0—4,5	4,5—8,0	1,1—1,3	1,6—3,2
Rezistența, în g/den umed	3,6—4,3	3,8—7,2	0,7—0,9	0,9—2,7
Procentajul, în %, de rezistență la umed din rezistența la uscat	90—98	84—90	60—70	55—65

Datele din tabela 52 scot în evidență existența unor fibre poliacrilonitrilice cu proprietăți fizico-mecanice diferite.

TABELA 52

Proprietățile fibrelor poliacrilonitrilice cu diferite denumiri comerciale

Denumirea fibrei	Greutatea specifică g/cm^3	Repriza %	Rezistență la rupere g/den	Rezistența specifică $\delta \text{ kg/mm}^2$	Rezistență la rupere kg/mm^2 umed uscat %	Alungire %
P.A.N.	1,20	1	3,3—5,0	36—55	90—98	8—20
Redon	—	—	2,8—3,3	29—35	90—95	30—40
Dolan	—	—	3,9—5,5	40—57	90	18—22
Dralon	1,15	1	2,5—3,2	25—32	—	30—35
Wollerylon	1,17	0,9	3,9—4,5	41—47	—	12—18
Crylon	1,12	2	3,2—3,9	32—39	100	20
Orlon 81	1,18	—	4,6—5,4	48—56	90	16—21
Orlon 41 și 42	1,14	3	2,2	22	95	25—34
Acrilon	1,14	1,2	2,5	25	—	36
X-51	—	—	3—3,6	31—37	—	22—30
Creslan —X-54-	1,17	1,5	2,7	28	—	33,5

Se observă că fibrele poliacrilonitrilice au o greutate specifică mai redusă cu 13—22% față de principalele fibre naturale și chimice, cu ex-

cepția fibrelor poliamidice. Aceasta creează posibilitatea reducerii consumurilor specifice de materii prime pe unitatea de produs, prin ușurarea greutății diverselor articole, fără a se diminua coeficientul lor de umplere sau capacitatea de izolare termică.

Calitățile cele mai pronunțate ale fibrelor poliacrilonitrilice sînt reprezentate printr-o rezistență bună la căldură, lumină, intemperii și substanțe chimice.

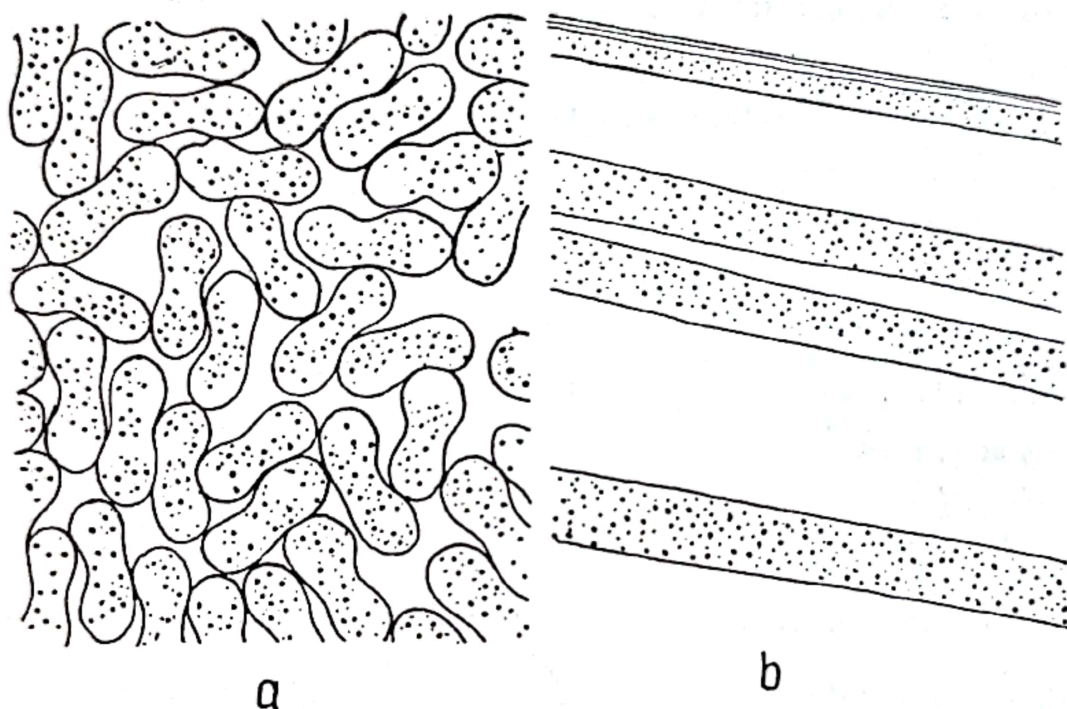


Fig. 103. Aspectul microscopic al firului de poliacrilonitril:
a — secțiune transversală; b — longitudinală.

Din punctul de vedere al aspectului și senzației produse la pipăit, fibrele de acest gen se apropie de mătasea naturală și de lînă. Fibrele scurte sînt asemănătoare lînii, iar mătasea poliacrilonitrilică se aseamănă cel mai mult cu firul de mătase naturală, așa cum reiese din figura 103.

Rezistența la căldură. Cu toate că, după filat, fibra de poliacrilonitril se întinde la o temperatură ridicată, ea este relativ rezistentă la contracție. La 225 — 250°C începe să se înmoaie, fără să aibă loc o topire ca în cazul poliamidelor. Practic se poate conta pe o rezistență la uzură, chiar în cazul unei încălziri la 180°C.

În figura 104 se dă, comparativ variația rezistenței, în funcție de temperatură, pentru poliacrilonitril, nailon și perlon. Curba a 3-a a fibrei din poliacrilonitril merge pînă la 125°C, împreună cu poliamidele. La o temperatură mai ridicată lasă însă perlonul în urmă, din cauza punctului de topire mai scăzut în comparație cu acela al nailonului.

În ceea ce privește rezistența la căldură, fibra de poliacrilonitril întrece cu mult nailonul și perlonul.

Experiențele făcute pentru a scoate în relief rezistența fibrelor poli-acrilonitrilice, față de reactivi, au dovedit că au loc pierderi în rezistență, care sînt indicate în tabela 53.

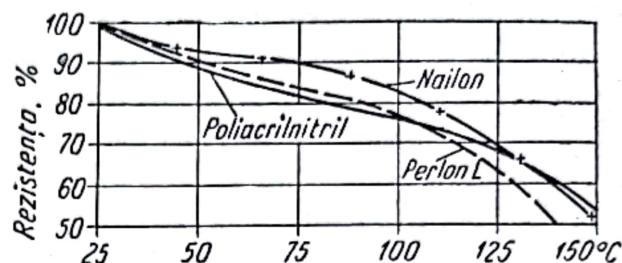


Fig. 104. Variația rezistenței cu temperatura.

TABELA 53

Pierderile de rezistență a fibrelor din poli-acrilonitril sub acțiunea acizilor, comparativ cu nailonul

Fibra avariata de acizi	H ₂ SO ₄	HNO ₃	HCl
Avariarea nailonului chiar la rece	2%	2%	2%
Avariarea poli-acrilonitrilului de-abia la o concentrație de	50%	50%	30%

Un indice calitativ destul de important este „modulul de elasticitate”, care exprimă împotrivirea unei fibre la solicitări de tracțiune mici. Acest indice variază la materialele viscoelastice în funcție de:

- modul de solicitare la tracțiune;
- tipul și mărimea solicitării;
- temperatura și umiditatea mediului;
- procedeul de fabricare a fibrei.

Compararea valorii modulului de elasticitate, pentru diferite fibre (tabela 54), ne indică măsura în care fibrele poli-acrilonitrilice pot contribui la îmbunătățirea calității firelor rezultate din diverse amestecuri.

TABELA 54

Valoarea modulului de elasticitate [E] pentru fibrele textile

Tipul de fibră	Modulul E-inițial g/den
Lână	28
Bumbac	55
Viscoză	65
Acetat	31
Poliamide	25—40
Poliesterice	50—55
Poliacrilonitrilice	30—40

Rezistența la frecare. Un indice important pentru valoarea de utilizare a produselor este rezistența la frecare, care situează fibrele din poli-acrilonitril în următoarea ordine:

- fibre poliamidice, poliesterice, bumbac, lână, fibre poli-acrilonitrilice;
- viscoză, — acetat.

Rezistența la frecare a diverselor tipuri de fibre poliacrilonitrilice oscilează în jurul aceleia a lînii.

Proprietăți termice. În general, fibrele textile sînt utilizate pentru a proteja corpul omenesc de variațiile de temperatură ale mediului ambiant.

Cantitatea de căldură care trece printr-un strat de fibre omogene este dată de relația :

$$Q = K \frac{S(t_1 - t_2)\delta}{L} \text{ calorii,}$$

în care :

- K este coeficientul de conductibilitate, în cal/m/h/°C;
- S — suprafața stratului fibros, în m²;
- t — temperatura unei suprafețe a stratului;
- t_1 — temperatura celeilalte suprafețe a stratului;
- δ — durata parcursului căldurii propagate, în ore;
- L — grosimea stratului în m.

Capacitatea de izolare termică este cu atît mai mică cu cît K este mai mare. Capacitatea de înmagazinare și reținere a aerului în textile sau pe suprafața lor este direct proporțională cu capacitatea de izolare termică. Din această cauză, prin scămășare se obține o mai bună capacitate de izolare termică.

Proprietăți optice: luciul, grad de alb. Luciul unei fibre depinde de starea suprafeței. În general, fibrele se încadrează în cinci trepte de luciul: foarte mat, mat, semimat, lucios, foarte lucios.

Pentru matarea fibrelor chimice se introduc în interiorul lor, după cum s-a arătat la viscoză, corpuri cu indici de refracție cît mai diferiți de ai polimerului, pentru a realiza o reflexie difuză. Dintre substanțele de matare cunoscute se întrebuițează, în majoritatea cazurilor, bioxid de titan cu un indice de refracție de 2,60.

Gradul de alb. Cînd se folosește ca solvent dimetilformamida, din cauza încălzirii prelungite a soluțiilor de dizolvare, se obțin fibre de culoare gălbuie. Fibra din poliacrilonitril, orlon 42, are un grad de alb corespunzător, obținut prin adaosuri de produse auxiliare, trioximetilen, urmat de albire. În general însă, fibrele polinitrilacrilice au un grad de alb care se apropie de al lînii, unele fibre avînd oculoare ușor gălbuie.

Proprietăți chimice. În mod practic, nu se folosesc fibre poliacrilonitrilice ca atare, ci fibre modificate. Modificarea fibrelor poliacrilonitrilice se realizează pe două căi :

1) Prin introducerea de alți monomeri, de exemplu, acrilat de metil, care strică numai simetria macromoleculară și fibra devine mai receptivă pentru coloranți.

2) Prin copolimerizare cu un monomer cu caracter bazic, de exemplu, derivații de pirolidonă, vinilpiridină sau vinilacrilamidă. Astfel, fibra devine amfoteră, vopsindu-se atît cu coloranții bazici cît și cu cei acizi.

După cum s-a arătat mai sus, fibra poliacrilonitrilică posedă o rezistență deosebită față de acizi și alcalii, alături de o rezistență sporită față de diverși solvenți organici.

Fibrele poliacrilonitrilice se pot vopsi bine, în special cu următoarele grupe de coloranți:

a) Coloranți bazici în orice culoare, obținându-se rezistențe bune la lumină.

b) Coloranți de dispersie în culori deschise, cu rezistențe la lumină și tratamente umede destul de bune.

c) Coloranți acizi, în orice culori, cu foarte bune rezistențe.

Fibrele din poliacrilonitril pot fi vopsite în orice stadiu de producție: în fibră, pale, cablu, bobine, țesături, tricot, folosind o tehnică specială.

Comportarea față de apă, intemperii și acțiuni biologice. Repriza fibrei poliacrilonitrilice este de 1 — 2%, la temperatura de 20°C și $\phi = 65\%$. Reținerea apei după umezire totală și stoarcere normală este de 5 — 25%. Aceste proprietăți fac ca îmbrăcămintea din fibre poliacrilonitrilice să nu-și schimbe forma și să se usuce repede, când este udată, avantaje care se mențin în bună parte și pentru amestecuri cu alte fibre, în cazul când fibrele poliacrilonitrilice sînt în proporție de peste 50%.

Articolele din fibre poliacrilonitrilice sînt rezistente la spălare, recomandîndu-se ca temperatura să nu depășească 60°C.

Rezistența față de razele solare, razele ultraviolete, umezeală și schimbări de temperatură este superioară tuturor fibrelor naturale și a celor poliamidice.

Urmărind pierderile de rezistență la tracțiune, după o expunere la intemperii timp de 6 luni se observă că poliacrilonitrilul prezintă cea mai mică pierdere de rezistență.

Influența atmosferei se face simțită diferit, chiar la aceeași fibră, în funcție de caracteristicile sale. Astfel, o fibră lucioasă pierde mai puțin din rezistență față de una mată.

Comportarea față de insecte și molii. Din unele cercetări făcute cu privire la rezistența față de atacul moliilor a diferite amestecuri de fibre au rezultat pierderile în greutate indicate în tabela 55.

TABELA 55

Pierderi în greutate ale diferitelor amestecuri din lînă și fibre poliacrilonitrilice sub acțiunea moliilor

Amestec		Pierderi în greutate (mg)
Lînă	Poliacrilonitril	
10	90	7,41
20	80	17,26
30	70	30,94
40	60	33,29
50	50	43,03
60	40	45,45
70	30	47,96
80	20	59,70
90	10	62,74
95	5	63,61

Experiența s-a făcut la o temperatură de 25 °C și 65% umiditate relativă a aerului, prin înșămînțarea artificială pe aceste 10 categorii de amestecuri — sub formă de fire — a cîte 15 larve de molii (*Tineola biselliella*).

După 14 zile s-au înlăturat larvele, resturile și s-a stabilit greutatea pierdută.

Din tabelă rezultă că pierderea în greutate este mai mare pentru amestecurile cu un conținut mai ridicat de lînă. Numai amestecurile cu un procent de 80% fibre poliacrilonitrilice au o pierdere relativ mică, deoarece moliile nu atacă această fibră.

Practic însă se fac puține amestecuri din 80% fibre poliacrilonitrilice și 20% lînă, astfel că rezultă necesitatea tratamentului cu produse contra molilor, atunci cînd vrem să protejăm produsele din amestecuri lînă/fibre poliacrilonitrilice.

Analizînd avantajele și dezavantajele fibrelor poliacrilonitrilice, în comparație cu alte fibre textile, se pot menționa următoarele:

Avantaje:

- greutatea specifică redusă, fapt ce creează posibilitatea de ușurare a produselor;
- tușeu călduros și plin, asemănător lînii;
- rezistență bună la șifonare;
- capacitate de izolare termică bună;
- elasticitate bună la compresiune;
- capacitate de izolare electrică foarte bună;
- rezistență bună la acizi și oxidanți;
- spălare și uscare rapidă;
- rezistență foarte bună la atacurile biologice;
- cele mai bune rezistențe la lumină și intemperii față de toate fibrele.

Dezavantaje:

- higroscopicitate redusă, ceea ce necesită să fie folosite în amestecuri cu fibre mai higroscopice;
- arde, deși se aprinde greu;
- încărcări electrostatice în timpul prelucrării, ceea ce necesită tratamente antistatice ale fibrei;
- afinitate numai pentru anumiți coloranți, necesitînd în unele cazuri o tehnologie specială de vopsire.

Ținînd seama de faptul că avantajele au o pondere mai mare, fibra poliacrilonitrilică are o importanță deosebită ca materie primă textilă, fapt ce este confirmat de extinderea continuă a producerii ei.

Studiindu-se proprietățile țesăturilor din amestec de fibre din poliacrilonitril cu lînă, cu viscoză sau cu nailon, în procente variabile, s-a ajuns la concluzia că primele aduc produselor caracteristici bune:

- tușeu agreabil;
- neșifonabilitate și conservarea pliurilor permanente;
- rezistență la degradări cauzate de molii etc.;
- contracție redusă.

Pentru tricotaje fine se folosesc amestecuri de 80% orlon și 20% lînă.

Într-o țesătură de orlon, introducerea de 20—30 % viscoză evită total încărcarea cu electricitate statică. Amestecul orlon-nailon are o excelentă

rezistență la frecare. Firele mixte din orlon și lână sînt rezistente la uzură și se întrebuintează la țesături de mobilă, pleduri etc. Ele vor servi de asemenea la fabricarea țesăturilor industriale care trebuie să reziste simultan la acțiunea reactivilor chimici și la temperaturi înalte.

Posibilitățile de întrebuintare a fibrei din poliacrilonitril. Dată fiind rezistența excepțională la lumină și la intemperii, la care se asociază greutatea specifică redusă a fibrei ($d = 1,16$ în comparație cu celuloza la care $d = 1,52$), cît și faptul că se spală ușor, din cauza hidrofobiei sale ridicate, fibra de poliacrilonitril se poate utiliza și în ținuturile tropicale.

Ea se poate întrebuinta ca transperante, prelate de tot felul, material sportiv, pînze pentru capote de automobile, corturi, pînze pentru aeronave etc.

Ușurința cu care se curăță, chiar atunci cînd se murdărește cu materii conținînd uleiuri sau grăsimi — acestea nu sînt absorbite, ci se fixează doar superficial, astfel încît preparatele cu care se spală nu trebuie să exercite o acțiune în adîncime —, constituie un foarte mare avantaj.

Datorită faptului că se umflă foarte puțin în apă (absoarbe apă foarte puțină) și datorită elasticității sale neobișnuite, fibra se usucă repede și nu se șifonează aproape de loc.

Elasticitatea foarte mare, capacitatea extraordinară de regenerare, ca și senzația plăcută, caldă, prea puțin deosebită de cea pe care o dă mătasea naturală, vor face ca fibra de poliacrilonitril să-și aibă nenumărate căi de întrebuintare în întreaga industrie textilă. Firele se întrebuintează în industria ciorapilor și a îmbrăcăminte, la fabricarea plușului și a catifelei, a stofelor de mobile și a covoarelor.

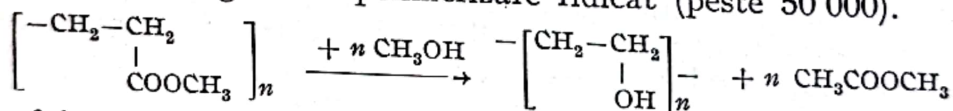
Se mai întrebuintează ca țesături pentru filtre de orice fel, diafragme, îmbrăcăminte de protecție, plase de pescuit, frînghii, costume de baie.

Din cauza bunelor proprietăți dielectrice, aceste fibre vor face o puternică concurență firelor de triacetat.

O fibră cu proprietăți foarte interesante este fibra obținută prin filarea polialcoolului vinilic. Aceste fibre sintetice diferă mult din punctul de vedere al caracteristicilor de celelalte fibre carbocatenare. Ele se caracterizează prin faptul că dispun de o bază de materii prime foarte abundentă (acetilenă, etenă, metan) și au o higroscopicitate mai mare decât a tuturor celorlalte fibre sintetice.

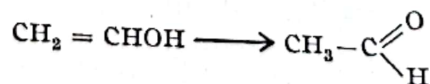
În prezent se produc industrial numai în Japonia, sub denumirea de *vinilon*. Producția se ridică la circa 20 t pe zi, dar se proiectează o dezvoltare rapidă, la mai mult de 50 t pe zi. În condițiile economice din Japonia, fibrele de polialcoolvinilic au un preț mai redus decât bumbacul.

Polialcoolul vinilic destinat fibrelor se obține prin alcooliza poliaceetatului de vinil, cu grad de polimerizare ridicat (peste 50 000).



Se folosește drept catalizator metilatul de sodiu. Temperatura nu trebuie să depășească 30°C.

Acest polimer nu poate fi obținut direct prin polimerizarea alcoolului vinilic, datorită faptului că alcoolul vinilic nu poate fi separat în stare liberă, deoarece se izomerizează, formînd aldehida acetică:



Ca procedeu industrial de polimerizare a acetatului de vinil în vederea sintezei polialcoolului vinilic s-a impus în ultimul timp polimerizarea în soluție de metanol, avînd în vedere că reacția de alcooliză a poliaceetatului de vinil la polialcool vinilic are loc tot în mediu de metanol.

Polimerizarea acetatului de vinil în soluție de metanol în cazul transformării ulterioare a acestuia în polialcoolvinilic prezintă, față de celelalte procedee de polimerizare a acetatului de vinil, avantaje importante:

— Se elimină din circuitul tehnologic de polimerizare a acetatului de vinil, operațiile de separare a poliaceetatului de vinil (filtrare, spălare, uscare).

— Se elimină necesitatea preparării soluțiilor de poliacetat de vinil în metanol, în vederea trecerii lor la alcooliză, ele rezultând direct din reacția de polimerizare. Se micșorează deci numărul fazelor, se reduce durata circuitului tehnologic și implicit, se reduc investițiile.

Dezavantajele sînt mai curînd legate de dificultățile importante care trebuie înlăturate la stabilirea tehnologiei de polimerizare a acetatului de vinil prin acest procedeu, avînd în vedere prezența metanolului în mediul de reacție.

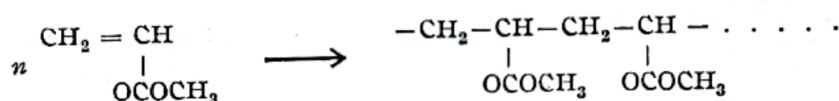
La noi în țară, în cadrul Icechimului, și la Institutul de chimie „P. Poni”, s-au făcut cercetări în direcția sintezei polialcoolului vinilic.

Importanța realizării producției industriale de polialcoolvinilic pentru fibre sintetice, pelicule, emulsii, suspensii etc. impune studiarea reacției de polimerizare a acetatului de vinil în soluție de metanol.

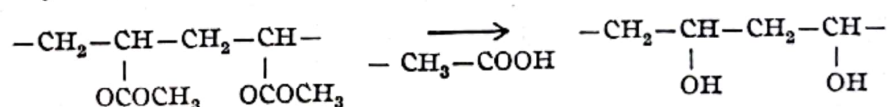
Cercetările din această direcție efectuate la Icechim au arătat că cel mai activ inițiator al reacției de polimerizare a acetatului de vinil în soluție de metanol s-a dovedit a fi azodiizobutironitrilul. S-a mai folosit peroxidul de lauril și peroxidul de benzoil. Din poliacetatul de vinil obținut s-a sintetizat polialcoolvinilic utilizabil în numeroase domenii specifice, inclusiv pentru fibre sintetice.

Polialcoolvinilic se mai poate obține pornind de la acetatul de vinil, în două faze:

a) prin polimerizarea acetatului de vinil se obține poliacetatul de vinil:



b) prin saponificarea poliacetatului de vinil cu soluții alcaline sau cu acizi se obține polialcoolul vinilic:



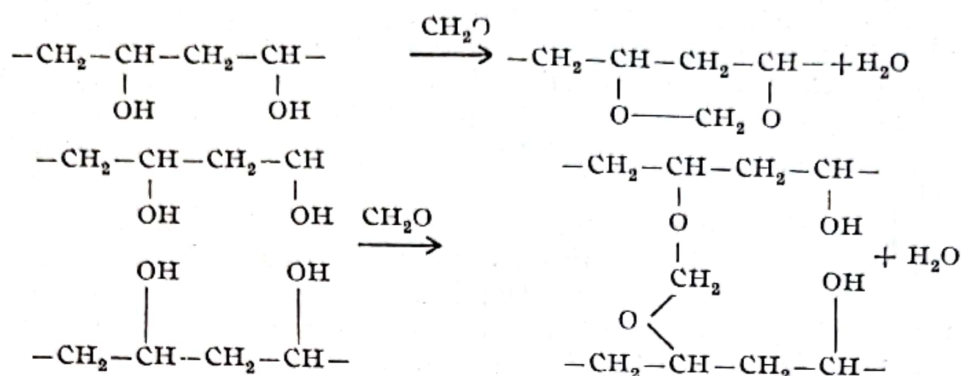
Polialcoolul vinilic obținut este solubil în apă. Soluțiile de filat au o concentrație cuprinsă între 12 și 18% și o vîscozitate de circa 110 poise la 20°C. Acestor soluții li se adaugă cantități reduse de laurilpiridină, se filtrează și se dezaerează.

Filarea se face în băi cu un conținut de 35% (NH₄)₂SO₄ la 50°C. Ca și fibrele artificiale proteice, fibrele din polialcoolvinilic au o rezistență scăzută, de aceea după filare se supun unor operații secundare.

Fibrele formate se întind și apoi se supun unei prelucrări termice, într-o soluție de sulfat de amoniu la 140°C, sub presiune timp de 1—2 ore sau la aer la 200°C. Probabil că în timpul acestei prelucrări, la fel ca și în cazul obținerii fibrelor din poliacrilonitril, se produce relaxarea macromoleculelor din fibre, ceea ce conduce la îmbunătățirea însușirilor mecanice.

Pentru a mări rezistența fibrelor în stare umedă, acestea se tratează după încălzire cu formaldehidă, întrucît fibrele formate se umflă puternic și, în unele cazuri, se dizolvă în apă.

În urma acțiunii formaldehidei se formează legături acetalice atât intramolecular cât și între molecule:



În mod corespunzător se micșorează proporția de grupe oxidrilice libere, în macromoleculele polialcoolului vinilic, și hidrofilia fibrelor scade. Tratamente asemănătoare se folosesc în unele cazuri pentru a mări rezistența mătăsii viscoză în stare umedă. Fibrele tratate se spală bine și se usucă.

Băile de formolizare conțin:

20% H_2SO_4	4% CH_2O
25% Na_2SO_4	51% apă

iar, operația durează timp de 40 min, la 75°C.

În tabela 56 se dau caracteristicile fibrelor vinilon (din polialcoolvinilic) în comparație cu ale altor fibre chimice.

TABELA 56

Caracteristicile fibrelor vinilon (polialcool vinilic) comparativ cu ale altor fibre chimice

Caracteristici	Vinilon	Nailon	Perlon	Dacron	Orlon	Dynel	Viscoză
Rezistența la rupere în stare uscată, în g/den	2-6	4,3	4,7	4,3	2,6	3,7	1,7-3,2
Rezistența la rupere în stare umedă, în g/den	1,8-5	3,8	4,1	4,2	2,4	3,7	0,9-2,8
Alungire, în %, în stare uscată	15-30	50,0	56,0	55,0	33,0	35,00	15-25
Alungire, în %, în stare umedă	20-40	56,0	60,0	55,0	33,0	35,00	20-35
Modulul de elasticitate, în kg/mm ²	250-1100	140,0	196,0	200-400	420	142-415	-
Grad de elasticitate la alungire							
2%	65	100	-	100	90	86	63
3%	55	100	-	85	80	75	46
5%	43	100	-	67	64	58	35
10%	33	90	-	40	37	35	26
Greutate specifică gf/cm ³	1,26	1,11	1,13	1,40	1,17	1,28	1,52

În momentul de față se continuă lucrările în vederea obținerii de fibre cu o higroscopicitate reglabilă, în funcție de gradul de formolizare, adică de numărul de grupe oxidrilice blocate.

Substanțele indicate mai jos nu influențează caracteristicile vinilonului, după un contact de o oră, la 20 sau 50°C.

Acid fosforic 15%	Tetraclorură de carbon
Acid acetic glacial	Benzină
Acid oxalic	Uleiuri minerale
Acid butiric	Sol. cupro-amoniacală
Soluție sare Glauber saturată	Glicerină
Butanol	Acetaldehidă
Piridină	Sulfură de carbon
Eter etilic	Petrol

În tabela 57 se indică acțiunea substanțelor care printr-un contact de o oră influențează caracteristicile fibrelor.

TABELA 57

Reactivi chimici care, acționind timp de o oră, influențează caracteristicile fibrelor

Reactivi chimici	concentrația %	Temperatura	
		20°C	50°C
H ₂ SO ₄	35	se umflă ușor	se umflă
H ₂ SO ₄	20	—	se umflă ușor
HCl	12	—	se dizolvă în proporție de 15%
HNO ₃	10	—	pierd din rezistență
H ₃ PO ₄	conc.	se dizolvă	—
H ₂ O ₂	—	—	gelatinizează
NaOH	40	—	se îngălbenesc
HCHO	30	—	gelatinizează
Fenol	—	—	se umflă
Crezol	—	—	se contractă
Xilen	—	—	se contractă

Pe lângă vinilon, alte varietăți comerciale sînt și kanebianul și mewlonul.

După cum rezultă din datele sintetizate în tabela 56, fibrele din polialcoolvinilic sînt din punctul de vedere al multor proprietăți, identice cu fibrele din hidrat de celuloză, cu rezistență mărită. Principalele avantaje ale acestor fibre, față de fibrele de hidrat de celuloză, sînt:

1) Stabilitate față de acțiunea acizilor și bazelor.

2) Greutate specifică mai redusă.

3) Elasticitate mai ridicată.

4) Folosirea unei substanțe mai ușor accesibile pentru dizolvarea polimerului și pentru coagularea lui în procesul de formare.

5) Lipsa degajării unor gaze nocive, în diferitele faze ale procesului tehnologic, în afară de tratarea cu formaldehidă.

În direcția folosirii polialcoolului vinilic în industria textilă, cele mai bune rezultate au fost obținute în Japonia, după o muncă de 20 de ani, depusă în special de către T. Tomonari.

Capitolul VII

PROBLEME LEGATE DE TEHNICA SECURITĂȚII MUNCII ÎN INDUSTRIA DE FIBRE SINTETICE DIN ȚARA NOASTRĂ

FIBRE SINTETICE ETEROCATENARE POLIAMIDICE

În secția de polimerizare și filare a caprolactamei se folosesc substanțe toxice, ca etilenglicolul și dinilul. Aceste substanțe sînt toxice prin inhalare și irită pielea. De aceea se va manipula cu ochelari și mănuși de protecție și cu salopeta bine încheiată. Fiind inflamabile, este strict interzis orice foc la distanța de 15 m de rezervoare.

La faza de amestecare se va avea în vedere posibilitatea arsurilor termice prin stropire cu lactamă la schimbarea filtrelor de sub amestecătoare, la demontarea și remontarea pompei de presiune, arsuri cu acid acetic și *n*-butilamina, la introducerea amestecului, care este toxic prin inhalare și prin contactul cu pielea.

Se vor evita scurgerile de lichide (apă, lactamă), care pot produce scurtcircuite, căzînd pe instalația electrică.

La faza de presiune se va avea în vedere eventualele posibilități de arsuri termice, intoxicații cu vapori de dinil și pericol de explozie (dacă se depășește presiunea de regim de 20 atmosfere). Un eventual incendiu se va stinge cu extingtorul cu bioxid de carbon, nu cu extingtorul cu spumă, fiind pericol de electrocutare.

La faza de destindere se va avea în vedere pericolele de electrocutare și arsuri termice la schimbarea pompetei.

Este interzis a se atinge cu mîna sau cu alte obiecte bobinele de inducție, sau rezistențele Baker, fiind pericol de electrocutare.

La tabloul de comandă, înainte de pornirea șnecurilor sau pompelor, se va controla să nu mai lucreze nimeni la ele și dacă nu cumva sînt blocate.

Pentru a se evita intoxicările, transportul lactamei solide se va face în saci de hîrtie căptușiți în interior cu polietilenă, sau saci cauciucați, bine legați, de cîte 40—50 kg fiecare.

Pentru eliminarea prafului de lactamă refulat de la încărcarea și concasarea lactamei, se va lucra numai cu ventilatorul în funcțiune.

FIBRE SINTETICE CARBOCATENARE – POLIACRILONITRILICE

Secția de acid cianhidric. Datorită substanțelor cu care se lucrează și a celor ce rezultă în procesul de fabricație, trebuie avut în vedere într-o astfel de instalație următoarele pericole:

- pericol de intoxicare;
- pericol de incendiu;
- pericol de explozie.

Acidul cianhidric este toxic, acționînd în primul rînd asupra fermentului galben respirator.

Amoniacul este un gaz iritant și sufocant, care acționează asupra mucoaselor, căilor respiratorii, a ochilor etc.

Gazul metan este exploziv în amestec cu aerul.

Acizii minerali (sulfuric, acetic, fosforic, formic etc.) sînt substanțe caustice care provoacă arsuri la contactul cu pielea.

Hidrogen în amestec cu aerul este foarte exploziv.

Azotul este un gaz inert, care prezintă pericol de asfixiere.

Oxidul de carbon este toxic și asfixiant prin blocarea hemoglobinei.

Hidroxidul de sodiu este caustic și în contact cu pielea provoacă arsuri.

Hipocloritul de sodiu este toxic și sufocant prin eliberare de clor.

Întregul personal ce deservește instalațiile va fi instruit și se va obișnui cu folosirea măștilor de gaze și a cutiilor filtrante, precum și a aparatelor izolante cu oxigen prin exerciții bilunare. Cu această ocazie se va verifica dacă masca se atașează bine pe față și este etanșă.

Secțiile trebuie să fie dotate în permanență cu măști izolante, cu cartușe filtrante specifice instalației, așezate în cutii cu geam. În caz de pericol se sparge geamul și se folosesc măștile.

Aceste cutii vor fi amplasate în locuri vizibile.

Pentru lucrările de intervenții în caz de degajări masive de gaze toxice, se vor ține disponibile aparate izolante cu oxigen, întreținute în perfectă stare de funcționare.

În apropierea fiecărui grup de utilaje trebuie afișate instrucțiuni de tehnica securității, pentru procesul tehnologic și prevenirea incendiilor.

Condițiile de obținere și caracteristicile

Compoziția polimerului	Structura chimică a macromoleculelor	Compoziția soluției de filat	Condițiile de formare
Policlorura de vinil clorurată (clorin)	Structură neregulată	o soluție de 25–30% în acetonă	După metoda umedă sau uscată
Copolimerul clorurii de vinil cu acetat de vinil (85:15)	$\begin{array}{c} -CH_2-CH-CH_2-CH- \\ \quad \quad \\ Cl \quad \quad OCOCH_3 \end{array}$	o soluție de 20–25% în acetonă	După metoda umedă sau uscată
Copolimerul clorurii de vinil cu acrilonitrilul (60:40)	$\begin{array}{c} -CH_2-CH-CH_2-CH- \\ \quad \quad \\ Cl \quad \quad CN \end{array}$	o soluție de 16–20% în acetonă	După metoda umedă sau uscată
Copolimerul clorurii de vinil cu clorura de viniliden	$\begin{array}{c} -CH_2-CH-CH_2-CCl- \\ \quad \quad \\ Cl \quad \quad Cl \end{array}$	se formează o soluție concentrată	Prin presarea masei în stare înmuiată
Polietilena	$-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-$	—	Prin presarea masei în stare înmuiată sau din soluție după metoda uscată
Polimerul acrilonitrilului	$\begin{array}{c} -CH_2-CH-CH_2-CH- \\ \quad \quad \\ CN \quad \quad CN \end{array}$	o soluție de 14–18% în dimetilformamidă — la 100°C —	După metoda uscată într-o soluție de glicerină sau într-o soluție de 30–35% CaCl ₂ la 100°C
Polialcool-vinilic	$\begin{array}{c} -CH_2-CH-CH_2-CH- \\ \quad \quad \\ OH \quad \quad OH \end{array}$	o soluție de 14–16% într-un amestec de alcool și apă (10:90) la 80°C	După metoda umedă, într-o soluție de 20–30% (NH ₄) ₂ SO ₄

Se vor afișa de asemenea instrucțiuni de prim ajutor în caz de intoxicații, arsuri și electrocutări.

Fumatul este permis numai în locuri speciale, amenajate și indicate în acest sens.

Este interzis controlul instalațiilor cu flacăra și lumina neprotejată.

La instalațiile ce conțin substanțe inflamabile, fie că sînt situate în săli, fie în aer liber, se va lucra numai cu unelte fabricate din aliaje ce nu produc scînteii prin lovire sau frecare.

Este interzis transportul substanțelor inflamabile în vase de sticlă, bidoane sau căldări.

Nu se permite sub nici un motiv folosirea de instalații electrice provizorii, indiferent de tensiune — mai ales în încăperile ce pot avea atmosferă explozivă.

În dreptul aparatelor electrice de comandă se vor pune covoare de cauciuc dielectrice, de pe care se va manevra aceste aparate.

TABELA 58

diferitelor fibre carbocatenare

Gradul de întindere al fibrelor %	Prelucrarea suplimentară a fibrelor	Caracteristicile fibrelor				Observații
		Înălțimea de rupere, în km	Alungirea %	Greutatea specifică	Temperatura de înmuiere	
200—300	Nu se face	18—25	20—40	1,6—1,7	80—90	
200—300		18—27	18—22		60—70	
1 000—1 200	Prelucrarea termică după întindere	18—27	18—22	1,32	140—180	Fibrele stabile la lumină; termostabilitate și elasticitate ridicată
300—400	Răcirea fibrelor — călire — înainte de întindere			1,45—1,50	90—100	În prezent mono-filamente
700—800	Prelucrarea termică după întindere	27—32	12—15	0,92	80—90	
1 000—1 200	Idem	32—40	18—22	1,22	180—200	Fibrele cele mai termostabile, elastice și rezistente la lumină
300—400	Prelucrarea cu formaldehidă — tăbăcire	18—24	18—25	1,25		Fibre hidrofile

Pentru prevenirea accidentelor prin cădere de la înălțime, se vor controla grătarele în ceea ce privește stabilitatea și siguranța care o prezintă, de către inginerul mecanic din secție. Porțiunea defectă va fi îngrădită și se va nota pe o tăbliță „trecerea oprită”.

Secțiile vor fi dotate obligatoriu cu dulapuri farmaceutice, prevăzute cu cele necesare acordării primului ajutor. Acestea vor fi amplasate corespunzător.

Toate aparatele electrice de măsură și control vor trebui verificate periodic. Unitățile industriale mari vor avea în mod obligatoriu laboratoare de verificare și etalonare a aparatelor de măsură și control.

Aparatele de măsură și control se vor monta corespunzător indicațiilor date de uzinele producătoare și cu respectarea prescripțiilor. Aparatele care au părți sub tensiune ușor accesibile personalului necalificat se vor proteja în cutii metalice închise.

BIBLIOGRAFIE

1. M.I.P.C. Noutăți tehnice și economice. În: „Petroli și chimie”, nr. 1, 65, 1965.
2. Idem Idem nr. 7, 9, 1962.
3. Korşak, V. V. *Himiiia visokomolekuliarnie soedinenii*. Moskva, Izdatelistvo, 1950.
4. Kukin, G. N. *Technologhiia voloknistih materialov*. Moskva, 1949.
5. Klare, H. *Technologie und Chemie synthetischen Fasern aus Polyamiden*. Verlag Technik, Berlin, 1954.
6. Koch, A. Z. *Textilind.* Vol. 56, 235, 1954.
7. M.I.P.C. *Fibre sintetice*. Bucureşti, Editura tehnică, 1960.
8. * * * Enwid, „Chemifaser Dienst”, 1962; „Chemische Industrie”, 12, 1960.
9. * * * „Chemische Industrie” mai, sept., dec. 1959.
10. * * * Chemical & Eng. Wews, 39, 123, 1961.
11. Champetier, G. *Les fibres textiles*. Collection Armand Colin, Paris, V, 1959.
12. Champetier, G. *Chimie macromoleculaire-Gén'ralité*. Collection Armand Colin, Paris, V, 1957.
13. Schlack, P., Kunz, K. *Chemische Textilfasern*, Enke Verlag, Stuttgart, 1952.
14. Hopf, H., Muller, A., Wenger, F. *Die Polyamide*. Berlin, Verlag Springer, 1954.
15. Skuratov, S. M. *Kolloid Jurnal* 14, 185, 1952.
16. Ludewig, H. *Textil und Faserstofftechn.* 3, 543, 1953. *Faserforschung und Textiltechnik*, 171, 1954.
17. Ludewig, H. *Chem. Techn.*, 4, 523, 1952.
18. Klare, H., Fritzsche, E., Gröbe, V. *Synthetische Fasern aus Polyamiden-Technologie und Chemie*. Berlin, Akademie Verlag, 1963.
19. Hill, R. *Fibres from synthetic polymers*. Elsevier, New York, 1953; Berl-Union Stuttgart, 1956.
20. Rogovin, Z. A. *Osnovi himii i tehnologhiia proizvodstva himiceskih volokon*, Ghizlegprom, Moskva, 1952; 1957.
21. Kumanţ, I. L. şi colab. *Jurnal obşcie himii*, 987, 1947.
22. Kummel, R. *Melliand Textil-Berichte*, 35, 725, 1954.
23. Kunzmann, G. *Faserforsch u. Textiltechn.*, 10, 592, 1959.
24. Koran, S. Z. şi colab. *Organiceskie visokotemperaturnie teplonasiteli, i primenie v promislennosti*, Goshimizdat, Moskva-Leningrad, 1951.
25. I. D. T. *Tratamentul cu efect permanent împotriva încărcării electrostatice a materialelor textile sintetice*, 8, 1962.
26. Frotscher, H. *Zeitschrift für die gesamte Textilindustrie*, 62, nr. 18, 746, 1960.
27. I. D. T. *Procedee de eliminare a electricităţii statice la prelucrarea fibrelor textile*, 8, Bucureşti, 1961.
28. Faldik, L. *Zeitschrift für die gesamte Textile Ind.*, 63, nr. 3, feb., 201, 1961.
29. Buhler, M. *Textil Praxis*, 12, 1142, 1957; 12, 1134, 1957.
30. Frotscher, H. *Melliand Textilberichte*, 41, 1124, 1960.

Redactor responsabil: Cornea Felicia
Tehnoredactor: Prușan Tamara

*Dat la cules: 29. 11. 65. Bun de tipar: 04. 03. 66.
Apărut: 1966. Tiraj: 400+130 leg. $\frac{1}{2}$ pînză. Hîrtie:
f a 80 g/m², 16/70×100. Coli editoriale: 16,992. Coli
de tipar: 15,5. A: 14612. C. Z. pentru bibliotecile
mari: 677.47 (075.8). C. Z. pentru bibliotecile mici: 677.*

Întreprinderea Poligrafică Cluj Str. Brassai nr. 5—7.
Comanda nr. 8272/1966.